



Determinação Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor em Misturas com Relevância na Indústria das Biorrefinarias

Filipa Manuela Alves Calvo Casimiro

Dissertação apresentada à

Escola Superior de Tecnologia e Gestão

Instituto Politécnico de Bragança

para obtenção do grau de Mestre em

Engenharia Química

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professora Maria Olga de Amorim e Sá Ferreira

Professor Simão Pedro de Almeida Pinho

Doutora Carla Sofia Marques Pereira

Outubro de 2014

Determinação Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor em Misturas com Relevância na Indústria das Biorrefinarias

Filipa Manuela Alves Calvo Casimiro

Dissertação apresentada à
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Este trabalho foi efetuado sob orientação de:

Professora Maria Olga de Amorim e Sá Ferreira
Professor Simão Pedro de Almeida Pinho
Doutora Carla Sofia Marques Pereira

Outubro de 2014

Agradecimentos

A realização desta dissertação marca o fim de uma importante etapa da minha vida. É com muita satisfação que expresso aqui o mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Em primeiro lugar queria agradecer à Professora Olga Ferreira por toda a sua dedicação, conhecimento e pela sua enorme disponibilidade.

Queria agradecer ao Professor Simão Pinho que apesar da distância, a sua disponibilidade, experiência e o seu grande conhecimento foram uma peça fundamental em todo o percurso desta dissertação.

Gostaria também de agradecer ao LSRE da Faculdade de Engenharia do Porto pelo seu gracioso acolhimento. Um agradecimento especial ao Professor Alírio Rodrigues e à Doutora Carla Pereira, pois sem o seu apoio este projeto não teria sido concretizado.

Um agradecimento muito particular à Dânia Constantino pelo seu conhecimento, pela sua amizade, pela sua constante disponibilidade, pela grande paciência em ouvir todas as minhas perguntas e pela sua grande ajuda em toda a parte experimental deste projeto.

Não menos importante queria agradecer aos meus Pais e ao meu irmão pelo seu incansável apoio em todo o percurso académico e apesar de todos os obstáculos eles estiveram sempre ao meu lado para chegar até esta fase final.

Um agradecimento muito especial ao meu namorado que me tem apoiado ao longo de todo este percurso e tem sido uma ajuda preciosa em todo o desenrolar do projeto.

A todos, muito obrigada!

Resumo

As biorrefinarias de segunda geração incluem o tratamento de diversos compostos orgânicos oxigenados tais como álcoois, ésteres, açúcares e ácidos carboxílicos, cujas misturas apresentam um equilíbrio de fases altamente não-ideal. Neste contexto, são fundamentais novos dados experimentais para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos mais robustos que explicitamente levam em consideração os efeitos associativos. Com a finalidade de obter informação para aperfeiçoar estes métodos, neste trabalho utilizou-se uma célula de recirculação dinâmica para a medição experimental do equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas binárias de acetato de isopropilo e um álcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol), à pressão constante de 101,32 kPa. Na literatura, existem apenas alguns conjuntos de dados disponíveis relativos ao sistema acetato de isopropilo + 2-propanol.

As misturas de acetato de isopropilo + 2-propanol e acetato de isopropilo + 1-propanol apresentam comportamento azeotrópico, enquanto as restantes são misturas zeotrópicas. A aplicação de vários testes de consistência termodinâmica (teste de Herington, teste de Van Ness, teste da diluição infinita e teste dos componentes puros) mostrou a elevada qualidade dos dados. Para todas as misturas binárias, obteve-se o fator global de qualidade máximo (igual a um), com exceção do sistema binário acetato de isopropilo + 1-butanol, com um fator global de qualidade de 0,92.

Tanto os modelos NRTL e UNIQUAC são capazes de representar adequadamente os dados experimentais, com desvios médios absolutos na composição da fase vapor e na temperatura de $\delta y = 0,019$ e $\delta T = 0,15$ K, respetivamente. O modelo UNIFAC modificado (Dortmund) é capaz de prever o ELV, com $\delta y = 0,009$ e $\delta T = 0,34$ K. Neste modelo, os maiores desvios são observados no sistema acetato de isopropilo + 2-propanol, apresentando um desvio médio em relação à composição de vapor e à temperatura de $\delta y = 0,014$ e $\delta T = 0,59$ K, respetivamente.

Os dados de ELV isobáricos obtidos neste estudo, e os parâmetros de interação binária estimados, são informação fundamental para o projeto e otimização de processos de separação, como a destilação, no intuito de obter de forma eficiente os compostos puros.

Palavras-Chave: ELV, Modelos Termodinâmicos, Testes de Consistência Termodinâmica, Biorrefinarias.

Abstract

Second generation biorrefineries include the processing of many oxygenated organic compounds such as alcohols, esters, sugars and carboxylic acids, whose mixtures present a highly non-ideal phase behavior. In this context, new experimental data are fundamental to the development of more robust thermodynamic models that explicitly take into account association effects. Aiming at obtaining information to improve and extend these methods, in this work, a dynamic recirculating still was used for the experimental measurement of the vapour-liquid equilibrium of binary mixtures of isopropyl acetate plus an alkanol (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol or 2-butanol), at a constant pressure of 101.32 kPa. Within these mixtures, only a few sets of data are already available in the open literature for the binary isopropyl acetate + 2-propanol.

An azeotropic behavior was observed in the mixtures of isopropyl acetate + 2-propanol and isopropyl acetate + 1-propanol, while the remaining mixtures are zeotropic. The application of several thermodynamic consistency tests (Herington test, Van Ness Test, Infinite Dilution Test and Pure Components Test) showed the high quality of the data. For all the binary mixtures, the maximum overall quality factor was obtained (equal to one), except for the binary isopropyl acetate+ 1-butanol with an overall quality factor of 0.92.

Both the NRTL and the UNIQUAC models are able to adequately correlate the experimental data, with average absolute deviations in the vapor phase composition and temperature of $\delta y = 0.019$ and $\delta T = 0.15$ K, respectively. Good VLE predictions are also obtained using the modified UNIFAC (Dortmund) model, with $\delta y = 0.009$ and $\delta T = 0.34$ K. Using this model, the deviation is mainly due for the system isopropyl acetate + 2-propanol, presenting an average deviation for the vapor phase composition and temperature of $\delta y = 0.014$ and $\delta T = 0.59$ K, respectively.

The isobaric VLE data obtained in this study and the estimated binary interaction parameters are fundamental information for the design and optimization of separation processes, such as distillation, to efficiently obtain the pure compounds.

Keywords: VLE, Thermodynamic Models, Consistency Tests, Biorefineries.

Índice

Lista de tabelas	iii
Lista de figuras	iv
Nomenclatura.....	v
Capítulo 1. Introdução	1
1.1 Objetivos e motivação	1
1.2 Organização do trabalho	2
Capítulo 2. Estado da arte.....	3
2.1 Técnicas experimentais para a medição de ELV a baixas pressões.....	3
2.1.1 Métodos estáticos	3
2.1.2 Métodos dinâmicos.....	4
2.2 Conceitos teóricos sobre termodinâmica do ELV	4
2.2.1 Modelo para os coeficientes de fugacidade	5
2.2.2 Modelos para os coeficientes de atividade	6
2.3 Testes de consistência termodinâmica de dados de ELV	9
2.3.1 Teste de Herington ou teste da área.....	10
2.3.2 Teste de Van Ness	11
2.3.3 Teste de diluição infinita	12
2.3.4 Teste de consistência dos componentes puros	12
2.4 Base de dados experimentais de ELV.....	13
Capítulo 3. Medição Experimental do ELV.....	16
3.1 Materiais	16
3.2 Equipamento de medição de ELV	16
3.2.1 Princípio de funcionamento do VLE 100D	17
3.2.2 Procedimento experimental	19
3.2.3 Método analítico	20
3.2.4 Calibração dos sensores de temperatura e pressão	21
Capítulo 4. Resultados e Discussão.....	23
4.1 Resultados Experimentais.....	23
4.1.1 Pressões de saturação dos componentes puros	23
4.1.2 Equilíbrio líquido-vapor	24

4.2	Comparação com dados publicados na literatura	34
4.3	Testes de consistência termodinâmica	35
Capítulo 5.	Conclusões e trabalho futuro	37
5.1	Conclusões	37
5.2	Sugestões de trabalho futuro	38
Bibliografia	39
Apêndices	42
Apêndice A.	Método analítico.....	42
Apêndice B.	Calibração dos sensores	49
Apêndice C.	Constantes da equação de Antoine modificada e da equação DIPPR50	
Apêndice D.	Testes de consistência termodinâmica	51

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Dados de ELV de sistemas binários constituídos por um álcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol) e um éster (acetato de isopropilo, acetato de etilo ou acetato de propilo), de acordo com a base de dados <i>Dortmund Data Bank</i> (DDBST, 2014).....	14
Tabela 2.2 Sistemas binários em estudo e respectivas referências bibliográficas.....	14
Tabela 3.1 Propriedades físicas dos compostos estudados neste trabalho (DIPPR, 1998).	16
Tabela 3.2 Condições de operação relativas aos métodos de análise no cromatógrafo gasoso. .	21
Tabela 4.1 Pressões de vapor de 1-propanol, 1-butanol, 2-propanol, 2-butanol e acetato de isopropilo, medidas neste trabalho.	23
Tabela 4.2 Dados experimentais de ELV para a mistura binária 2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2) a 101,32 kPa.	26
Tabela 4.3 Dados experimentais de ELV para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2) a 101,32 kPa.	27
Tabela 4.4 Dados experimentais de ELV para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2) a 101,32 kPa.	28
Tabela 4.5 Dados experimentais de ELV para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2) a 101,32 kPa.	29
Tabela 4.6 Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC e respectivos desvios médios.	34
Tabela 4.7 Desvios médios dos dados experimentais em relação ao método UNIFAC modificado de <i>Dortmund</i>	34
Tabela 4.8 Fator global de qualidade para o conjunto de dados de ELV obtidos neste trabalho.	36

Lista de figuras

Figura 3.1 Aparelho de recirculação dinâmica VLE 100D da companhia <i>Fischer</i> utilizado neste trabalho.....	17
Figura 3.2 Representação esquemática do equipamento VLE 100D.	18
Figura 4.1 Desvios relativos percentuais entre os dados experimentais de pressões de vapor e os valores calculados pela Equação 51: acetato de isopropilo (×), 1-butanol (+), 1-propanol (□), 2-propanol (Δ) e 2-butanol (o).....	24
Figura 4.2 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária 2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2), à pressão constante de 101,32 kPa.....	30
Figura 4.3 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2), à pressão constante de 101,32 kPa.	31
Figura 4.4 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2), à pressão constante de 101,32 kPa.	32
Figura 4.5 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2), à pressão constante de 101,32 kPa.	32
Figura 4.6 Comparação entre os dados experimentais e dados publicados na literatura, relativos ao ELV da mistura acetato de isopropilo + 2-propanol, à pressão constante de 101,32 kPa.	35

Nomenclatura

Lista de símbolos

a_{mn}	Parâmetro de interação energética entre grupos
$a_{ij} - f_{ij}$	Parâmetros ajustáveis do modelo NRTL, p.e., Eq. (14), Eq. (15)
b_{mn}	Parâmetro de interação energética entre grupos
B_{ij}	Segundo coeficiente virial cruzado
B_{ii}	Coeficiente virial da espécie pura
H^E	Entalpia em excesso
k_{ij}	Parâmetro empírico de interação específica do par molecular (i-j)
M	Propriedade termodinâmica molar
\bar{M}_i	Propriedade molar parcial da espécie i em solução
N	Número de espécies químicas
nc	Número de componentes da mistura, p.e., Eq. (27)
ng	Número de grupos na mistura p.e., Eq. (28), Eq. (29)
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente i
q_i	Parâmetro de área do componente puro no modelo UNIQUAC
Q_k	Parâmetro de área no modelo UNIFAC
R	Constante dos gases perfeitos
r_i	Parâmetro de volume do componente puro no modelo UNIQUAC
R_k	Parâmetro de volume no modelo UNIFAC
T	Temperatura absoluta
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
V_c	Volume crítico
V_i	Volume molar do componente i no estado líquido
V^E	Volume em excesso
W	Fator acêntrico
x_i	Composição na fase líquida do componente i , em fração molar
y_i	Composição da fase de vapor do componente i , em fração molar

z Número de coordenação no modelo UNIQUAC

Letras gregas

α_{ij} Parâmetros de não aleatoriedade

γ_i Coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida

γ_i^C Componente combinatorial do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC

γ_i^R Componente residual do coeficiente de atividade no modelo UNIFAC

Γ_k Coeficiente de atividade residual do grupo k

Γ_k^i Coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo só moléculas do tipo i

δ_{ij} Parâmetro relacionado com os coeficientes viriais

θ_i, θ'_i Frações de área no modelo UNIQUAC, fração de superfície para o modelo UNIFAC

θ_k Fração de área do grupo k no modelo UNIFAC

ν_{ki} Número de subgrupos do tipo k na molécula i

τ_{ij} Parâmetros de interação

Φ_i Coeficientes de fugacidade

$\hat{\phi}_i$ Coeficiente de fugacidade do componente i na mistura gasosa

ϕ_i^{sat} Coeficiente de fugacidade do componente puro i na fase de vapor nas condições de saturação

Φ_i Fração de volume no modelo UNIQUAC e UNIFAC, p.e., Eq. (18), Eq. (27)

Capítulo 1. Introdução

1.1 Objetivos e motivação

As biorrefinarias surgem como uma oportunidade de sintetizar produtos geralmente obtidos a partir do petróleo, utilizando apenas matérias-primas renováveis, permitindo reduzir o impacto do efeito estufa. O objetivo desta é otimizar o uso de recursos e minimizar os efluentes, maximizando os benefícios e o lucro. As plantas retiram carbono da atmosfera, gerando biomassa que pode ser aplicada na produção de produtos químicos, bem como de materiais e biocombustíveis envolvendo misturas que contêm uma grande variedade de compostos orgânicos oxigenados (Soria *et al.*, 2011).

Deste modo os engenheiros lidam com misturas contendo uma diversidade de compostos orgânicos oxigenados nomeadamente álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e ésteres. Todavia, estas misturas multicomponente podem ser representadas por um conjunto limitado de grupos funcionais e, nesse sentido, os métodos de contribuição de grupos adquirem particular importância no desenvolvimento desta tecnologia.

No intuito de contribuir para o aperfeiçoamento desses métodos, neste trabalho será implementado um programa de medição experimental do equilíbrio líquido-vapor (ELV), a baixa pressão, em misturas binárias contendo álcoois e ésteres utilizando um aparelho de recirculação dinâmica comercializado pela companhia alemã Fischer (modelo VLE 100D).

A importância de medir estes dados de equilíbrio líquido-vapor é substancial para a elaboração de diagramas de fases, retirando informações (como a existência de azeótropo) relevantes para a operação de unidades de separação, testar teorias de soluções e aplicações em simuladores (Oliveira, 2003).

Os dados experimentais serão validados recorrendo a um conjunto de testes de consistência termodinâmica, e os diagramas de equilíbrio representados usando as metodologias recomendadas (Kang *et al.*, 2010). O interesse dos dados adquiridos é evidente, salientando a sua posterior utilização no projeto e otimização de unidades de produção de biocombustíveis, ou de outras substâncias químicas.

1.2 Organização do trabalho

No capítulo 1 é apresentada uma breve introdução aos principais conceitos teóricos sobre a termodinâmica do ELV. Adicionalmente, descrevem-se brevemente as técnicas experimentais mais importantes utilizadas para determinar os diagramas de fases de ELV, bem como os testes de consistência termodinâmica que são geralmente aplicados para a validação dos dados experimentais. Por fim, neste capítulo, efetuou-se ainda uma revisão bibliográfica sobre os dados experimentais de ELV disponíveis na literatura para as misturas binárias em estudo.

No capítulo 2 descrevem-se os materiais e métodos aplicados nos ensaios experimentais de determinação do equilíbrio líquido-vapor.

No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente, isto é, as pressões de saturação dos componentes puros e os dados de ELV das misturas binárias. Apresentam-se, ainda, os resultados da aplicação dos testes de consistência termodinâmica, e de modelação, utilizando os modelos NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), UNIQUAC (*Universal Quasichemical Activity Coefficient*) e UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) modificado de Dortmund.

Finalmente, no capítulo 4 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e sugestões para trabalho a desenvolver no futuro.

Capítulo 2. Estado da arte

2.1 Técnicas experimentais para a medição de ELV a baixas pressões

A medição precisa de ELV de misturas multicomponente, a alta e baixa pressão, constitui um dos desafios experimentais mais decisivos para o experimentalista, e em particular para o investigador em termodinâmica, química-física ou processos de separação. Com o crescimento do número de novos compostos orgânicos sintetizados anualmente, o número de misturas possível tende, efetivamente, para infinito. No intuito de alcançar avanços significativos na teoria termodinâmica de soluções, devem ser obtidos dados de ELV com elevada precisão, particularmente, nas regiões diluídas (Abbott, 1986).

Segundo Raal e Ramjugernath (2005) e Abbott (1986), os métodos experimentais para medição de ELV a baixa pressão, dividem-se em métodos estáticos e dinâmicos, notando que os métodos dinâmicos são um melhoramento dos métodos estáticos.

2.1.1 Métodos estáticos

Segundo Macedo (1984), os métodos estáticos englobam o método estático propriamente dito e os métodos de pontos de ebulição e de pontos de orvalho.

Neste método, uma mistura líquida completamente desgaseificada é colocada numa célula de equilíbrio hermeticamente selada e imersa num ambiente isotérmico. Quando se considera que o equilíbrio é alcançado, por exemplo, através da medição da pressão que permanecerá constante, a composição do líquido em equilíbrio é calculada a partir da composição da mistura inicial. Este é considerado por alguns investigadores como o verdadeiro equilíbrio, principalmente porque não existem gradientes de pressão e de concentração (Raal e Ramjugernath, 2005).

2.1.2 Métodos dinâmicos

Os métodos dinâmicos são os que englobam métodos de destilação, circulação e fluxo (Macedo, 1984). Estes operam em estado estacionário, em contato com um gás inerte que determina a pressão no sistema.

Nos métodos dinâmicos, a fase de vapor, a fase líquida, ou ambas, podem ser recirculadas. As células de equilíbrio de recirculação são responsáveis por uma grande proporção de dados de ELV a baixa pressão publicados na literatura. Apesar da sua popularidade, as células de equilíbrio apresentam uma série de problemas, alguns bastante relevantes, principalmente se os dados são medidos para sistemas altamente não ideais. Entre os mais sérios podem referir-se os seguintes (Raal e Ramjugernath, 2005):

- I. A incapacidade de alcançar o verdadeiro equilíbrio.
- II. A condensação parcial do vapor de equilíbrio.
- III. A incapacidade de alcançar a ebulição suave, e um estado de equilíbrio com oscilações mínimas de temperatura e pressão.
- IV. Dificuldade em medir, ou controlar, a temperatura e pressão exatas.
- V. Dificuldade em medir corretamente a composição.

2.2 Conceitos teóricos sobre termodinâmica do ELV

A medição, modelação e cálculo do equilíbrio de fases multicomponente tem sido um dos problemas mais interessantes em engenharia química. Nesta seção definem-se alguns conceitos teóricos do ELV. A Equação 1 descreve o equilíbrio líquido-vapor na sua generalidade (Smith *et al.*, 2001).

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

Nesta equação, y_i é a composição do componente i , em fração molar, na fase de vapor; P a pressão a que é medido o ELV; x_i é a composição do componente i , em fração molar, na fase líquida; γ_i é o coeficiente de atividade da espécie i na fase líquida; P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i e N o número de espécies químicas. A razão de coeficientes de fugacidade Φ_i é definido, a pressões baixas, por (Raal e Muhlbauer, 1998):

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} = \exp \left[-\frac{B_{ii}(P-P_i^{sat})}{RT} + \frac{P}{RT} \delta_{ij} y_j^2 \right] \quad (2)$$

Em que $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura gasosa, ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente puro i na fase de vapor nas condições de saturação, V_i é o volume molar do componente i no estado líquido, B_{ii} é o segundo coeficiente virial da espécie i , δ_{ij} um parâmetro relacionado com os coeficientes viriais, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta.

2.2.1 Modelo para os coeficientes de fugacidade

À pressão atmosférica, a fase gasosa poderá ser, na generalidade, considerada ideal. Em alternativa, poderá utilizar-se a equação virial para o cálculo dos coeficientes de fugacidade e, dessa forma, aplicando a Equação 2 aos componentes 1 e 2 de uma mistura binária, obtêm-se as Equações 3 e 4:

$$\Phi_1 = \frac{\hat{\phi}_1}{\phi_1^{sat}} = \exp \left[-\frac{B_{11}(P-P_1^{sat})}{RT} + \frac{P}{RT} \delta_{12} y_2^2 \right] \quad (3)$$

$$\Phi_2 = \frac{\hat{\phi}_2}{\phi_2^{sat}} = \exp \left[-\frac{B_{22}(P-P_2^{sat})}{RT} + \frac{P}{RT} \delta_{21} y_1^2 \right] \quad (4)$$

Sendo:

$$\delta_{12} = \delta_{21} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (5)$$

em que B_{12} é segundo coeficiente virial cruzado e B_{11} e B_{22} são os coeficientes viriais das espécies puras, calculados pela seguinte equação (DIPPR):

$$B_{ii} = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^3} + \frac{D}{T^8} + \frac{E}{T^9} \quad (6)$$

Através da correlação de *Pitzer-Curl* pode obter-se B_{12} :

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + wB^1 \quad (7)$$

com $B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$ e $B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$, sendo T_r a temperatura reduzida. São geralmente aplicadas as seguintes regras de mistura para a pressão crítica P_c , a temperatura crítica T_c , o fator acêntrico w , o parâmetro empírico de interação específica do par molecular (i-j) k_{ij} e o volume crítico V_c (Tsonopoulos, 1974).

$$T_{c_{ij}} = (T_{c_i}T_{c_j})^{1/2}(1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{4T_{c_{ij}}(P_{c_i}V_{c_i}/T_{c_i}) + (P_{c_j}V_{c_j}/T_{c_j})}{(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3})^3} \quad (9)$$

$$w_{ij} = 0,5(w_i + w_j) \quad (10)$$

$$k_{ij} = 1 \times \left[\frac{2(V_{c_i}V_{c_j})^{1/6}}{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}} \right]^3 \quad (11)$$

2.2.2 Modelos para os coeficientes de atividade

O cálculo do coeficiente de atividade é também de extrema importância dado que este determina o desvio à idealidade numa solução líquida. Desta forma, utilizou-se como modelos termodinâmicos, o modelo NRTL (Renon e Prausnitz, 1968), o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975, Simonetty *et al.*, 1982) e o modelo UNIFAC modificado de Dortmund (Gmehling *et al.*, 1993).

O coeficiente de atividade para o modelo NRTL pode ser descrito pelas seguintes equações (*Aspen Properties versão 7.3 – Aspen One*):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m \tau_{mj} G_{mj} x_m}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (12)$$

em que:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (13)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij}T \quad (14)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15) \quad (15)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (16)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (17)$$

onde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , e f_{ij} são parâmetros ajustáveis, sendo que para misturas binárias d_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são iguais a zero. τ_{ij} e τ_{ji} são os parâmetros de interação. Os parâmetros de não aleatoriedade α_{ij} e α_{ji} são normalmente iguais entre si.

O coeficiente de atividade para o modelo UNIQUAC vem definido pelas seguintes equações (*Aspen Properties versão 7.3 – Aspen One*):

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \theta'_j \tau_{ij} / t'_j + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (18)$$

onde:

$$\theta_i = q_i x_i / q_r \quad ; \quad q_r = \sum_k q_k x_k \quad (19)$$

$$\theta'_i = q'_i x_i / q'_r \quad ; \quad q'_r = \sum_k q'_k x_k \quad (20)$$

$$\Phi_i = r_i x_i / r_r \quad ; \quad r_r = \sum_k r_k x_k \quad (21)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad ; \quad z = 10 \quad (22)$$

$$t'_i = \sum_k \theta'_k \tau_{ki} \quad (23)$$

$$\tau_{ij} = \exp(a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij}T + e_{ij}/T^2) \quad (24)$$

e ainda θ_i e θ'_i são frações de área, Φ_i é a fração de volume, r_i e q_i são, respetivamente, os parâmetros de volume e área dos componentes puros. z é o número de coordenação sendo este um parâmetro fixo que toma o valor de 10.

Como modelo preditivo foi utilizado o modelo UNIFAC modificado de Dortmund (Weidlich e Gmehling, 1987, Gmehling *et al.*, 1993).

A equação para os coeficientes de atividade do modelo UNIFAC original (*Aspen Properties versão 7.3 – Aspen One*) é constituída pelos termos combinatorial e residual.

$$\ln \gamma = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (25)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} \left[\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (26)$$

onde γ_i^C representa a componente combinatorial do coeficiente de atividade e γ_i^R a residual. O volume molecular, Φ_i , e a fração de superfície, θ_i , são dadas por:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^{nc} x_j r_j} \quad ; \quad \theta_i = \frac{x_i \frac{z}{2} q_i}{\sum_j^{nc} x_j \frac{z}{2} q_j} \quad (27)$$

em que nc é o número de componentes da mistura. Cada subgrupo tem um valor característico para os parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k), dos quais se calculam os valores correspondentes para a molécula i de acordo com:

$$r_i = \sum_k^{ng} v_{ki} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k^{ng} v_{ki} Q_k \quad (28)$$

sendo ainda v_{ki} o número de subgrupos do tipo k na molécula i , e o ng é o número de grupos na mistura. O termo residual é:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k^{ng} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (29)$$

Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo k , e Γ_k^i é o coeficiente de atividade residual do grupo k numa solução referência contendo só moléculas do tipo i . Os parâmetros Γ_k e Γ_k^i vêm definidos por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m^{ng} \theta_m \tau_{mk} - \sum_m^{ng} \left(\frac{\theta_m \tau_{km}}{\sum_n^{ng} \tau_{nm}} \right) \right) \quad (30)$$

A fração de área do grupo k , θ_k , vem definida por:

$$\theta_k = \frac{X_k^z Q_k}{\sum_m^{ng} X_m^z Q_m} \quad (31)$$

e,

$$\tau_{mn} = e^{-b_{mn}/T} \quad (32)$$

sendo b_{mn} o parâmetro de interação energética entre grupos. O parâmetro X_k é a fração molar do grupo k na mistura:

$$X_k = \frac{\sum_j^{nc} v_{kj} x_j}{\sum_j^{nc} \sum_m^{ng} v_{mj} x_j} \quad (33)$$

O modelo UNIFAC modificado de Dortmund (Gmehling *et al.*, 1993), é modificado na parte combinatorial em relação ao modelo UNIFAC original. Assim, o coeficiente de atividade do modelo UNIFAC modificado de Dortmund é calculado pelas seguintes equações:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi'_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (34)$$

com,

$$\frac{\Phi'_i}{x_i} = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad (35)$$

Adicionalmente, a dependência dos parâmetros de interação com a temperatura vem dada por:

$$a_{mn} = a_{mn,1} + a_{mn,2}T + a_{mn,3}T^2 \quad (36)$$

em que a_{mn} é o parâmetro de interação energética entre os grupos m e n .

2.3 Testes de consistência termodinâmica de dados de ELV

Nesta seção são referidos os critérios de qualidade para conjuntos de dados de ELV, que englobam quer o cumprimento das restrições da equação Gibbs-Duhem quer a

verificação da consistência entre as propriedades de ELV e as pressões de vapor dos compostos puros. Os procedimentos apresentados poderão ser úteis na análise dos parâmetros de modelos termodinâmicos. Neste trabalho será utilizada a estratégia proposta por Kang *et al.* (2010), descrita com maior detalhe nas seções seguintes para o caso particular de conjuntos de dados isobáricos.

Um conjunto de dados de ELV deve satisfazer a restrição dada pela equação de Gibbs-Duhem (equação 37), em que M é uma propriedade termodinâmica molar; \bar{M}_i é uma propriedade molar parcial; e T , P , e x são a temperatura, pressão, e composição da fase líquida, respetivamente. O somatório é sobre todos os componentes i , no sistema químico. Se a propriedade M for a energia de Gibbs em excesso dividida por RT , então (Kang *et al.*, 2010):

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i - \left(\frac{dM}{dP}\right)_{x,T} dp - \left(\frac{dM}{dT}\right)_{x,P} dT = 0 \quad (37)$$

$$M \equiv \frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (38)$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i - \frac{V^E}{RT} dP + \frac{H^E}{RT^2} dT = 0 \quad (39)$$

onde V^E é o volume em excesso e H^E é a entalpia em excesso. As equações 37 a 39 são fundamentais para os testes de consistência a seguir descritos. Os quatro testes de consistência considerados neste trabalho determinam a qualidade dos conjuntos de dados de ELV, estabelecendo critérios para a sua aprovação ou rejeição.

2.3.1 Teste de Herington ou teste da área

O teste de Herington verifica a consistência termodinâmica dos dados experimentais avaliando dois parâmetros, D e J , apresentados na equação seguinte:

$$D = 100 \left| \frac{A-B}{A+B} \right|, \quad J = 150 \left| \frac{\Delta T_{max}}{T_{min}} \right| \quad (40)$$

onde A é a área acima da linha do zero no gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função de x_1 , e B é a área abaixo dessa linha. Segundo Wisniak (1994) se $|A^*| < 0,03$, os dados são de boa qualidade.

Por outro lado segundo Kang *et al.* (2010) para um conjunto de dados isobáricos, se $|D - J| < 10$ os dados satisfazem o teste de consistência.

O teste de Herington indica conformidade com a equação de Gibbs-Duhem em toda a gama de composições. Tem a vantagem de a aplicação ser simples e tem uma única representação gráfica de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ em função de x_1 mostrando a qualidade geral do conjunto de dados de ELV. O fator de qualidade para o teste de Herington ($F_{\text{Herington}}$) pode ser calculado por:

$$F_{\text{Herington}} = 0,25 \frac{10}{|D-J|}, \quad 10 \leq |D - J| \leq 100 \quad (41)$$

2.3.2 Teste de Van Ness

O teste de *Van Ness* põe em consideração de que um modelo para os coeficientes de atividade possa representar os dados experimentais com precisão. Foram utilizados os cinco parâmetros do modelo NRTL para prever a pressão de bolha para uma dada temperatura e composição da fase líquida. Neste teste, os parâmetros a avaliar para verificar a consistência dos dados são Δp e Δy (equações 42 e 43):

$$\Delta P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta P_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (42)$$

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta y_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 |y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}| \quad (43)$$

onde N é o número de valores da propriedade, *exp* indica os dados experimentais e *cal* indica valores calculados com a equação NRTL. O fator de qualidade para o teste de *Van Ness* é calculado como se segue:

$$F_{\text{Van Ness}} = 0,25 \frac{2}{\Delta P + \Delta y}, \quad 1 \leq \Delta P \leq 10, 1 \leq \Delta y \leq 10 \quad (44)$$

2.3.3 Teste de diluição infinita

O teste de diluição infinita é um teste para avaliar o comportamento da função $G^E/(x_1x_2RT)$, e os coeficientes de atividade γ_1 e γ_2 . Os desvios percentuais em ambos os limites são calculados através de:

$$I_1 = 100 \left| \frac{\frac{G^E}{x_1x_2RT} - \ln(\frac{\gamma_1}{\gamma_2})}{\ln(\frac{\gamma_1}{\gamma_2})} \right|_{x_1=0} \quad (45)$$

$$I_2 = 100 \left| \frac{\frac{G^E}{x_1x_2RT} - \ln(\frac{\gamma_1}{\gamma_2})}{\ln(\frac{\gamma_1}{\gamma_2})} \right|_{x_2=0} \quad (46)$$

O critério apresentado por Kang *et al.* (2010), menciona que se $I_1 < 30$ e $I_2 < 30$, o conjunto de dados de ELV passa no teste, caso contrário, falha o teste. O fator de qualidade para o teste de diluição infinita é calculado por:

$$F_{Diluição\ infinita} = 0,25 \frac{60}{I_1 + I_2}, \quad 30 \leq I_1, I_2 \leq 300 \quad (47)$$

2.3.4 Teste de consistência dos componentes puros

Além dos requisitos relacionados com a equação de Gibbs-Duhem descritos anteriormente, tem de haver coerência entre os "pontos finais" da curva de ELV (por exemplo, a composição em fração molar tem de ser aproximada a 0 ou 1) e as pressões de saturação dos componentes puros. Assim, a consistência termodinâmica dos componentes puros é avaliada pelos parâmetros ΔP_1^0 e ΔP_2^0 definidos nas Equações 48 e 49:

$$\Delta P_1^0 = \left| \frac{P_{bolha}(x_1 \rightarrow 1) - P_1^0}{P_1^0} \right|, \Delta P_2^0 = \left| \frac{P_{bolha}(x_1 \rightarrow 0) - P_2^0}{P_2^0} \right| \quad (48)$$

$$\Delta P_1^0 = \left| \frac{P_{orvalho}(x_1 \rightarrow 1) - P_1^0}{P_1^0} \right|, \Delta P_2^0 = \left| \frac{P_{orvalho}(x_1 \rightarrow 0) - P_2^0}{P_2^0} \right| \quad (49)$$

onde P_{bolha} e $P_{orvalho}$ são as pressões de ponto de bolha e ponto de orvalho da mistura e P_1^0 e P_2^0 são as pressões de vapor dos componentes puros. O fator de qualidade associado ao teste de consistência dos componentes puros vem definido por:

$$F_{Puros} = \frac{2}{100(\Delta P_1^0 + \Delta P_2^0)}, 1 \leq \Delta P_1^0, \Delta P_2^0 \quad (50)$$

2.4 Base de dados experimentais de ELV

Através da consulta da base de dados *Dortmund Data Bank (DDBST, 2014)*, foi possível compilar os dados de ELV relativos aos sistemas binários selecionados, constituídos por um álcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-butanol) e um éster (acetato de isopropilo, acetato de etilo e acetato de propilo). Na Tabela 2.1 apresenta-se de forma resumida a informação recolhida, incluindo as condições experimentais de temperatura e de pressão.

Tendo em consideração a informação experimental disponível na literatura e o interesse dos compostos em termos de estrutura química e importância na área dos biocombustíveis, neste trabalho selecionou-se o acetato de isopropilo e os álcoois, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-butanol. Na Tabela 2.2 encontra-se informação mais detalhada sobre os sistemas binários em estudo. A seleção das misturas binárias teve ainda em consideração a seguinte restrição, em termos de condições de operação do equipamento: a diferença entre as temperaturas normais de ebulição dos componentes puros deverá ser bem inferior a 100 °C.

Tabela 2.1 Dados de ELV de sistemas binários constituídos por um álcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol) e um éster (acetato de isopropilo, acetato de etilo ou acetato de propilo), de acordo com a base de dados *Dortmund Data Bank* (DDBST, 2014).

Sistema binário	Nº de conjuntos de ELV	Nº de pontos	Gama de temperatura/K	Gama de pressão/kPa
Acetato de etilo + etanol	66	980	293-424	8-1000
Acetato de etilo + 1-propanol	10	195	313-427	11-600
Acetato de etilo + 2-propanol	12	171	288-373	3-230
Acetato de etilo + 1-butanol	12	205	333-425	8-300
Acetato de etilo + 2-butanol	2	49	350-372	41-101
Acetato de propilo + etanol	10	197	323-390	15-160
Acetato de propilo + 1-propanol	21	399	310-446	12-600
Acetato de propilo + 2-propanol	2	77	355-389	101-150
Acetato de propilo + 1-butanol	4	142	323-404	5-160
Acetato de propilo + 2-butanol	2	45	313-374	6-101
Acetato de isopropilo + etanol	3	30	350-373	101
Acetato de isopropilo + 1-propanol	-	3	324-395	26-281
Acetato de isopropilo + 2-propanol	7	120	333-373	38-202
Acetato de isopropilo + 1-butanol	-	-	-	-
Acetato de isopropilo + 2-butanol	-	-	-	-

Tabela 2.2 Sistemas binários em estudo e respectivas referências bibliográficas.

Sistema Binário	Observações	Referências
Acetato de isopropilo/1-propanol	Dados azeótropo, Temperatura (324-395 K), Pressão (26-281 kPa)	Regenbrecht (1996)
Acetato de isopropilo/ 2-propanol	ELV, Temperatura (333-373 K) Pressão (38-202 kPa) Dados azeótropo, Temperatura (333-373 K), Pressão (46-202 kPa)	Nishi (1971) Mato e Cepeda (1984) Hong <i>et al.</i> (2003) Belova <i>et al.</i> (1983) Andreatta <i>et al.</i> (2010)
Acetato de isopropilo / 2-Butanol	---	---
Acetato de isopropilo / 1-butanol	Não existe azeótropo. Pressão de 101 kPa constante	<i>DDBST (2014)</i>

Relativamente ao sistema acetato de isopropilo + 1-propanol apenas existe informação sobre o ponto azeotrópico, pelo que é útil completar o diagrama de ELV.

Para o sistema acetato de isopropilo + 2-propanol existem sete conjuntos de dados, nos quais apenas três são efetuados à pressão de 101,32 kPa, que permitirão a comparação com os dados obtidos neste trabalho. Desta forma, este sistema binário servirá também como que um teste ao equipamento e metodologia experimental, para verificar a sua fiabilidade.

Para o sistema acetato de isopropilo + 2-butanol não foram encontrados quaisquer dados na literatura. Para o sistema acetato de isopropilo + 1-butanol apenas existe informação referindo que este sistema não apresenta azeótropo à pressão constante de 101,32 kPa, pelo que será também relevante determinar o respetivo diagrama de ELV.

Capítulo 3. Medição Experimental do ELV

No presente trabalho, utilizou-se o método dinâmico para a determinação do ELV de misturas binárias, contendo um éster (acetato de isopropilo) e um álcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol ou 2-butanol), à pressão constante de 101,32 kPa. Em seguida, descrevem-se detalhadamente os materiais e métodos experimentais utilizados.

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados (em percentagens mássicas) foram: acetato de isopropilo (99,5%) e 2-butanol (99,5%) da Sigma-Aldrich; 1-propanol (99,97%), 2-propanol (99,97%) e 1-butanol (99,92%) da Fisher Company. Utilizou-se ainda acetona (99,98%) da Fisher Company, como solvente de lavagem nas análises de cromatografia gasosa, e água desionizada na etapa de calibração do equipamento de ELV.

Na Tabela 3.1 apresentam-se algumas propriedades físicas importantes dos compostos estudados.

Tabela 3.1 Propriedades físicas dos compostos estudados neste trabalho (DIPPR, 1998).

	Número CAS	Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Massa volúmica ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)	Temperatura normal de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade molar ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
Acetato de isopropilo	108-21-4	102,13	0,872	89,0	8,495
1-propanol	71-23-8	60,09	0,803	97,2	13,364
2-propanol	67-63-0	60,09	0,786	82,5	13,074
1-butanol	71-36-3	74,12	0,810	117,4	10,919
2-butanol	78-92-2	74,12	0,808	99,0	10,847
Acetona	67-64-1	58,08	0,790	56,3	13,599

3.2 Equipamento de medição de ELV

Neste trabalho as experiências de ELV foram realizadas utilizando um aparelho de vidro, de recirculação dinâmica. Este equipamento é o modelo VLE 100D (Figura 3.1), fabricado pela companhia *Fischer* (Alemanha).



Figura 3.1 Aparelho de recirculação dinâmica VLE 100D da companhia *Fischer* utilizado neste trabalho.

O equipamento contém uma bomba de circulação Cottrell, dois sensores de temperatura Pt-100 classe A, com uma precisão de $\pm 0,15$ K, uma bomba de vácuo e uma electroválvula ativada por um controlador *on-off* de modo a minimizar os desvios de pressão resultantes do meio envolvente. A pressão é medida sob vácuo (até 1000 mbar, em valor absoluto) ou por um sensor de pressão (até 3000 mbar, em valor absoluto). Ambos apresentam uma precisão de 0,35 FSO (*full scale output*) e uma incerteza de $\pm 0,2$ kPa (Constantino *et al.*, 2013).

3.2.1 Princípio de funcionamento do VLE 100D

Na Figura 3.2 apresenta-se uma representação esquemática do equipamento VLE 100D, ilustrando o seu princípio básico de funcionamento.

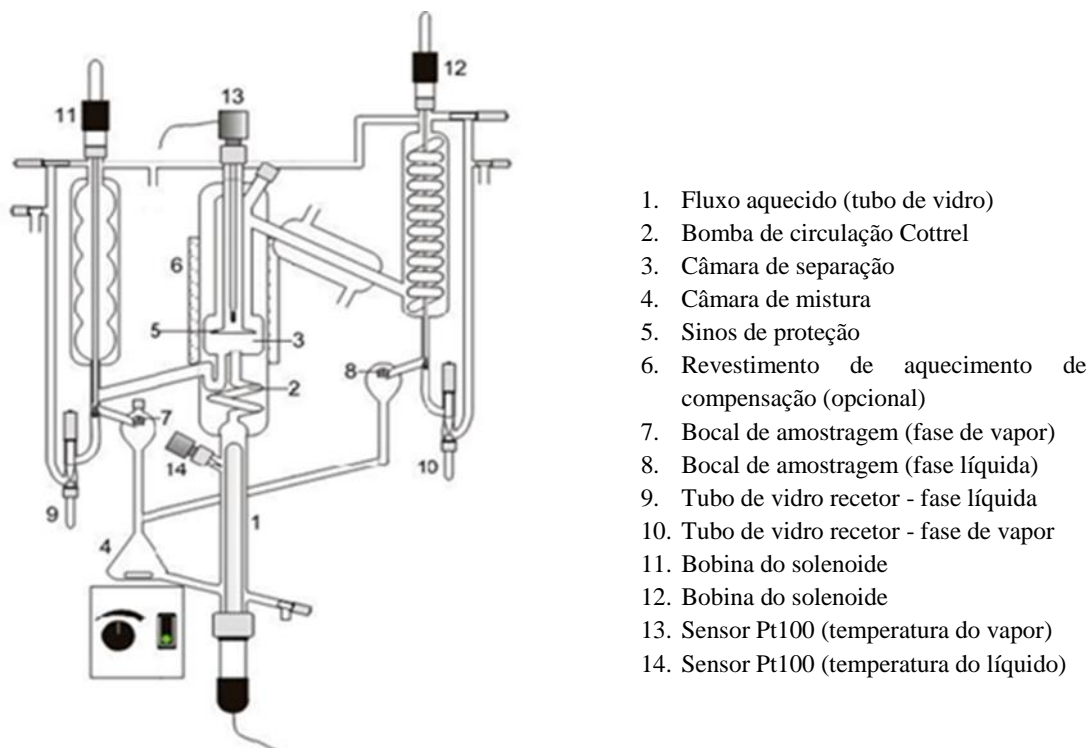


Figura 3.2 Representação esquemática do equipamento VLE 100D.

O aparelho VLE 100D tem como base de funcionamento a recirculação das fases líquida e vapor de modo a atingir o estado de equilíbrio. Inicialmente, a mistura é colocada na câmara de mistura (4), descendo até ao tubo de vidro (1) que contém a resistência. Esta deve estar coberta pela mistura líquida para permitir um aquecimento uniforme. Quando a mistura entra em ebulição gera uma quantidade de vapor que sobe através da bomba de circulação *Cottrel* (2) até à câmara de separação (3). Nesta etapa, a mistura entra em contacto com o termopar, registando-se o valor de temperatura naquele instante. Na câmara de separação, o vapor continua a subir e, depois de atravessar o condensador, retorna à câmara de mistura. O mesmo acontece com a fase líquida que retorna à câmara de mistura por um percurso alternativo.

Depois de algum tempo, quando ambas as fases circulam continuamente e não são notórias oscilações de temperatura (o que significa que se atingiu a temperatura de equilíbrio). Podem então ser retiradas, em simultâneo, amostras das fases líquida (9) e de vapor (10) para posterior análise.

3.2.2 Procedimento experimental

Descrevem-se em seguida as principais etapas do procedimento experimental adotado nos ensaios de ELV, a pressão constante:

- Para operar a pressão constante, é necessário selecionar o modo *Pressure* numa válvula situada na parte superior do equipamento.
- Fixar, através do *software*, o valor de *set point* da pressão, tendo sempre em conta a pressão exterior.
- Efetuar a pressurização do sistema, abrindo a linha de hélio.
- Fechar todas as válvulas, para que o sistema seja pressurizado e livre de perturbações da atmosfera.
- Encher a câmara de mistura com um dos componentes puros, dando preferência ao componente mais volátil.
- Verificar se a resistência está coberta com o líquido, ligando o agitador magnético dado que a sua ação também influencia a altura do líquido. A agitação deve ser suave e contínua, tendo em consideração que uma agitação fraca pode dificultar a recirculação da fase líquida. Por outro lado, caso a agitação seja muito elevada, poderá formar-se um vórtice muito grande que funcionará como uma bomba, ou seja, irá fazer com que a mistura líquida suba rapidamente pelo tubo *Cottrell*, sem permitir um tempo de contato entre as fases, suficiente para estabelecer o equilíbrio.
- Selecionar o *set point* da potência desejada para aquecer a mistura.
- Promover o aquecimento ligando a manta de aquecimento, não esquecendo que a temperatura do sistema não poderá exceder a temperatura de ebulição, devendo ser inferior a esta em cerca de 3 a 5 °C.
- Carregar em *start* no sistema para se dar início à experiência
- Após verificar os primeiros sinais de ebulição, aguardar cerca de 40 minutos.
- O equilíbrio é alcançado quando não se verificam oscilações na temperatura e quando a frequência de gotas de vapor condensado e da fase líquida são, em média, 60 por minuto.

- Após alcançado o equilíbrio são retiradas amostras da fase líquida e da fase de vapor, em simultâneo, através dos tubos de vidro 9 e 10. É importante referir que a amostragem deve ser feita ao mesmo tempo, dado que o sistema pode sofrer perturbações.
- Depois, o procedimento é semelhante, retira-se um pouco do líquido da câmara de mistura e adiciona-se o outro componente aos poucos (colocar mais ou menos a mesma quantidade que foi retirada), aguarda-se 40 minutos (até que o equilíbrio seja de novo alcançado) e retiram-se novas amostras. Este processo é repetido para as restantes composições da fase líquida.
- A experiência é dada como finalizada quando a temperatura de ebulição for muito próxima ou igual à temperatura de ebulição do segundo componente puro, o menos volátil.
- Posteriormente as amostras são analisadas por cromatografia gasosa.

3.2.3 Método analítico

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, (GC-2010 Plus, Shimadzu) e os compostos em estudo foram separados através de uma coluna CP-WAX 57CB, com 25 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro. Para a identificação e quantificação dos picos, o cromatógrafo tem disponível um detetor de condutividade térmica (TCD) e um detetor de ionização de chama (FID). O gás de arraste utilizado foi o hélio N50 a uma velocidade linear de 45 cm/s. O volume de injeção de cada amostra foi de 1 μ L e *split* de 20. Para cada mistura binária em estudo são adaptados alguns parâmetros tais como temperatura da coluna, temperatura dos detetores e tempo de análise, de modo a que a separação dos picos seja visível e sem junção dos componentes (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 Condições de operação relativas aos métodos de análise no cromatógrafo gasoso.

Método	Mistura Binária	Temperatura do injetor/detetor	Forno	Tempos de retenção (t_r)
1	Acetato de isopropilo + 2-propanol	250/300 (°C)	50 °C (6 min) Rampa 60 °C/min 110 °C (1 min)	t_r (acetato de isopropilo) = 3,4 min t_r (2-propanol) = 4,3 min
2	Acetato de isopropilo + 1-propanol	250/300 (°C)	50 °C (5 min) Rampa 60 °C/min 110 °C (5 min)	t_r (acetato de isopropilo) = 4,7 min t_r (1-propanol) = 6,9 min
3	Acetato de isopropilo + 1-butanol	250/300 (°C)	70 °C (4 min) Rampa 80 °C/min 140 °C (6 min)	t_r (acetato de isopropilo) = 2,3 min t_r (1-butanol) = 5,1 min
4	Acetato de isopropilo + 2 butanol	250/300 (°C)	50 °C (5 min) Rampa 90 °C/min 110 °C (4 min)	t_r (acetato de isopropilo) = 3,4 min t_r (2-butanol) = 5,9 min

No Apêndice A apresentam-se, em maior detalhe, as etapas de calibração e validação do método analítico para todas as misturas binárias em estudo.

3.2.4 Calibração dos sensores de temperatura e pressão

Antes da realização dos ensaios experimentais de medição do ELV das misturas binárias, realizou-se uma etapa de calibração dos sensores de temperatura e pressão, medindo a pressão de vapor da água em função da temperatura.

Depois, comparou-se os dados obtidos experimentalmente com os valores previstos pela seguinte equação, proposta pela base de dados de referência do instituto *Design Institute for Physical Properties* (DIPPR, 1998).

$$\ln P_i^{sat}(Pa) = A + \frac{B}{T} + C \ln T + D T^E \quad (51)$$

No Apêndice B apresentam-se, detalhadamente, os resultados obtidos e, no apêndice C, os valores das constantes A , B , C , D e E , para cada componente puro.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos, a modelação termodinâmica e a aplicação dos testes de consistência termodinâmica.

4.1 Resultados Experimentais

4.1.1 Pressões de saturação dos componentes puros

Na sequência da validação da calibração, feita com a água pura, foram medidas as pressões de vapor para os componentes em estudo. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Pressões de vapor de 1-propanol, 1-butanol, 2-propanol, 2-butanol e acetato de isopropilo, medidas neste trabalho.

1-propanol		2-propanol		2-butanol	
T/K	P^{sat}/kPa	T/K	P^{sat}/kPa	T/K	P^{sat}/kPa
370,10	100,51	355,41	101,54	372,30	100,57
376,30	125,86	361,21	127,12	378,60	125,86
381,50	151,03	366,10	152,55	383,89	151,03
385,89	176,20	370,40	177,97	388,59	176,20
389,89	201,37	374,20	203,40	392,79	201,37
393,59	226,54	377,60	228,82	396,69	226,54
396,19	251,71	380,80	254,25	400,09	251,71
acetato de isopropilo		1-butanol			
T/K	P^{sat}/kPa	T/K	P^{sat}/kPa		
361,41	100,54	390,69	101,47		
368,80	125,86	397,19	127,02		
375,00	151,03	402,79	152,42		
380,40	176,20	407,58	177,83		
385,39	201,37	411,88	203,23		
389,89	226,54	415,88	228,64		
393,99	251,71	---	---		

Posteriormente, os dados experimentais obtidos para as pressões de vapor foram comparados com os valores calculados pela Equação 51 (DIPPR). As constantes utilizadas nesse cálculo encontram-se na Tabela C.1 do Apêndice C.

Como resultado desta comparação, obtiveram-se os desvios percentuais médios para cada componente puro, como se pode observar na Figura 4.1.

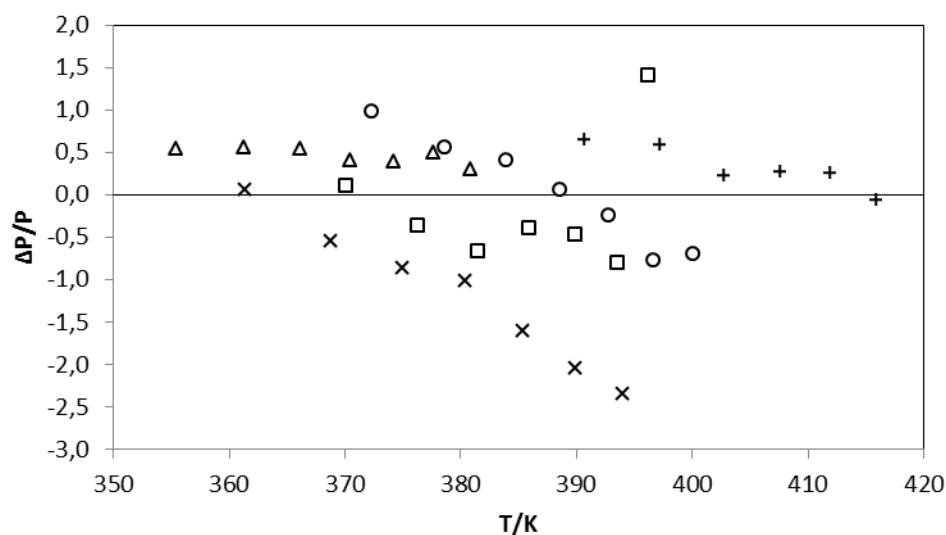


Figura 4.1 Desvios relativos percentuais entre os dados experimentais de pressões de vapor e os valores calculados pela Equação 51: acetato de isopropilo (×), 1-butanol (+), 1-propanol (□), 2-propanol (Δ) e 2-butanol (o).

O desvio relativo percentual calculado para cada ponto experimental varia entre -2,3% e 1,4%. Em relação ao acetato de isopropilo verifica-se uma maior gama de desvio, como que uma certa linearidade que pode dever-se ao facto do número de dados conhecidos para esse composto ser bastante limitado. Segundo a base de dados *Dortmund Data Bank* (DDBST, 2014) para o 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-butanol existem 1386, 1067, 1496 e 905 valores de pressão de saturação, respetivamente, enquanto para o acetato de isopropilo apenas existem 77.

4.1.2 Equilíbrio líquido-vapor

A componente experimental foi continuada estudando a mistura binária acetato de isopropilo + 2-propanol, dado que para esta mistura existiam dados publicados na literatura, permitindo assim fazer uma avaliação da performance do equipamento e metodologia experimental.

Os dados isobáricos de ELV para os quatro sistemas binários em estudo, à pressão de 101,32 kPa, encontram-se nas Tabelas 4.2 a 4.5, em que x_i é a fração molar do componente i na fase líquida, y_i é a fração molar do componente i na fase de vapor, P é a

pressão total do sistema e γ_i^{exp} é o coeficiente de atividade experimental calculado a partir de:

$$\gamma_i^{exp} = \frac{y_i \Phi_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (63)$$

Nesta equação Φ_i representa a razão dos coeficientes de fugacidade calculada pela equação 2 e P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente puro, estimada pela seguinte equação de *Antoine* modificada:

$$\ln P_i^{sat} (kPa) = A + \frac{B}{C+T} + DT + E \ln T + FT^G \quad (64)$$

As constantes da equação de Antoine modificada são obtidas através do *software Aspen Properties* (versão 7.3), por regressão dos dados experimentais de pressão de saturação dos componentes puros (Tabela 4.1). Houve a necessidade de recorrer à equação de Antoine extendida (Equação 64), uma vez que o programa, no qual foi efetuada a modelação termodinâmica, faria uma regressão com os dados experimentais obtidos para os componentes puros. Apesar das constantes nas duas situações não diferirem muito, foi utilizada esta equação apenas para termos de modelação termodinâmica (Tabelas C.1 e C.2).

Nas Tabelas 4.2 a 4.5, apresentam-se os dados obtidos experimentalmente para os sistemas binários em estudo.

Tabela 4.2 Dados experimentais de ELV para a mistura binária 2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2) a 101,32 kPa.

T / K	x_1	y_1	γ_1^{exp}	γ_1^{NRTL}	$\gamma_1^{\text{UNIQUAC}}$	γ_2^{exp}	γ_2^{NRTL}	$\gamma_2^{\text{UNIQUAC}}$
355,31	0,9993	0,9993	1,0017	1,0000	1,0000	1,1949	1,8200	1,8666
355,21	0,9991	0,9988	1,0055	1,0000	1,0000	1,4790	1,8222	1,8669
355,11	0,9936	0,9847	1,0006	1,0000	1,0000	2,7909	1,8114	1,8528
354,01	0,8969	0,8869	1,0424	1,0072	1,0076	1,3334	1,6256	1,6333
353,81	0,8346	0,7892	1,0031	1,0185	1,0193	1,5731	1,5170	1,5175
353,61	0,7722	0,7420	1,0262	1,0349	1,0362	1,4126	1,4242	1,4202
353,61	0,7327	0,7087	1,0320	1,0480	1,0495	1,3629	1,3710	1,3661
353,51	0,6883	0,6684	1,0388	1,0652	1,0669	1,3389	1,3185	1,3125
353,61	0,6110	0,6112	1,0634	1,1013	1,1035	1,2587	1,2383	1,2324
353,81	0,5685	0,5870	1,0879	1,1242	1,1268	1,1991	1,2000	1,1949
353,91	0,5124	0,5468	1,1176	1,1587	1,1615	1,1637	1,1572	1,1526
354,11	0,4547	0,5051	1,1518	1,1984	1,2016	1,1315	1,1195	1,1157
354,41	0,4055	0,4701	1,1854	1,2352	1,2392	1,1024	1,0921	1,0891
354,81	0,3588	0,4375	1,2248	1,2722	1,2774	1,0725	1,0698	1,0676
355,11	0,3075	0,3952	1,2724	1,3171	1,3232	1,0592	1,0498	1,0481
355,61	0,2686	0,3640	1,3131	1,3506	1,3589	1,0387	1,0368	1,0357
356,11	0,2292	0,3268	1,3510	1,3858	1,3967	1,0278	1,0260	1,0252
356,91	0,1810	0,2825	1,4289	1,4277	1,4436	1,0059	1,0155	1,0151
357,41	0,1558	0,2554	1,4692	1,4486	1,4680	0,9972	1,0112	1,0110
357,91	0,1211	0,2252	1,6310	1,4806	1,5038	0,9815	1,0066	1,0065
358,41	0,1031	0,2044	1,7039	1,4929	1,5201	0,9721	1,0047	1,0046
359,11	0,0722	0,1404	1,6175	1,5163	1,5497	0,9940	1,0022	1,0022
359,81	0,0497	0,1109	1,8034	1,5288	1,5687	0,9820	1,0010	1,0010
360,01	0,0401	0,0914	1,8237	1,5360	1,5780	0,9874	1,0007	1,0007
360,41	0,0321	0,0760	1,8653	1,5368	1,5826	0,9834	1,0004	1,0004
360,61	0,0251	0,0552	1,7120	1,5407	1,5885	0,9922	1,0002	1,0002
360,81	0,0208	0,0450	1,6756	1,5413	1,5910	0,9922	1,0002	1,0002
360,91	0,0159	0,0355	1,7213	1,5448	1,5957	0,9939	1,0001	1,0001
361,01	0,0116	0,0288	1,9057	1,5476	1,5996	0,9934	1,0001	1,0001
361,21	0,0093	0,0225	1,8446	1,5456	1,5995	0,9913	1,0000	1,0000
361,31	0,0068	0,0168	1,8664	1,5463	1,6012	0,9915	1,0000	1,0000
361,41	0,0038	0,0098	1,9231	1,5474	1,6034	0,9924	1,0000	1,0000

Tabela 4.3 Dados experimentais de ELV para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2) a 101,32 kPa.

T/K	x ₁	y ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{NRTL}	$\gamma_1^{\text{UNIQUAC}}$	γ_2^{exp}	γ_2^{NRTL}	$\gamma_2^{\text{UNIQUAC}}$
361,51	0,9685	0,9697	1,0134	1,0006	1,0006	1,3476	1,7156	1,7149
361,31	0,9764	0,9688	1,0107	1,0003	1,0003	1,8614	1,7344	1,7336
361,21	0,9380	0,9279	1,0107	1,0024	1,0024	1,6477	1,6585	1,6584
361,11	0,9248	0,9110	1,0097	1,0035	1,0035	1,6824	1,6347	1,6347
360,91	0,8653	0,8501	1,0136	1,0112	1,0112	1,5902	1,5335	1,5337
360,81	0,8222	0,8181	1,0300	1,0195	1,0194	1,4665	1,4684	1,4686
360,81	0,7554	0,7634	1,0464	1,0368	1,0368	1,3851	1,3787	1,3788
360,91	0,7354	0,7469	1,0483	1,0430	1,0430	1,3648	1,3542	1,3542
360,91	0,6688	0,7004	1,0814	1,0675	1,0676	1,2892	1,2820	1,2817
361,31	0,5798	0,6468	1,1376	1,1088	1,1091	1,1798	1,2013	1,2007
361,71	0,5128	0,5901	1,1596	1,1466	1,1471	1,1625	1,1517	1,1511
362,41	0,4355	0,5395	1,2216	1,1972	1,1978	1,0979	1,1048	1,1041
362,81	0,3832	0,4969	1,2636	1,2362	1,2370	1,0810	1,0790	1,0784
363,30	0,3392	0,4587	1,2984	1,2715	1,2724	1,0658	1,0605	1,0599
363,80	0,3052	0,4202	1,3022	1,2999	1,3008	1,0656	1,0480	1,0475
364,30	0,2865	0,4011	1,3038	1,3149	1,3159	1,0524	1,0417	1,0412
364,90	0,2314	0,3466	1,3703	1,3664	1,3674	1,0422	1,0265	1,0261
365,50	0,2052	0,3199	1,4008	1,3900	1,3912	1,0261	1,0204	1,0201
366,10	0,1745	0,2867	1,4501	1,4193	1,4206	1,0135	1,0145	1,0143
366,60	0,1458	0,2510	1,4978	1,4480	1,4493	1,0096	1,0099	1,0098
367,40	0,0972	0,2033	1,7778	1,4988	1,5001	0,9867	1,0043	1,0042
367,60	0,0891	0,1709	1,6198	1,5067	1,5080	1,0103	1,0036	1,0035
368,20	0,0717	0,1463	1,6957	1,5223	1,5237	0,9985	1,0023	1,0022
368,60	0,0562	0,1173	1,7150	1,5375	1,5390	1,0008	1,0014	1,0014
369,00	0,0428	0,0944	1,7882	1,5499	1,5515	0,9979	1,0008	1,0008
369,40	0,0304	0,0696	1,8334	1,5611	1,5629	0,9976	1,0004	1,0004
369,60	0,0219	0,0512	1,8676	1,5698	1,5716	1,0011	1,0002	1,0002
369,90	0,0133	0,0333	1,9783	1,5773	1,5791	1,0002	1,0001	1,0001

Tabela 4.4 Dados experimentais de ELV para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2) a 101,32 kPa.

T/K	x_1	y_1	γ_1^{exp}	γ_1^{NRTL}	$\gamma_1^{\text{UNIQUAC}}$	γ_2^{exp}	γ_2^{NRTL}	$\gamma_2^{\text{UNIQUAC}}$
361,81	0,9901	0,9906	0,9864	1,0001	1,0001	1,4539	1,4855	1,4779
361,81	0,9663	0,9725	0,9922	1,0010	1,0009	1,2505	1,4286	1,4222
361,91	0,9336	0,9445	0,9944	1,0035	1,0034	1,2734	1,3639	1,3592
362,11	0,8867	0,9047	0,9967	1,0095	1,0093	1,2703	1,2888	1,2861
362,41	0,8195	0,8556	1,0104	1,0218	1,0215	1,1931	1,2069	1,2061
362,81	0,7668	0,8119	1,0121	1,0341	1,0337	1,1832	1,1605	1,1605
363,40	0,6898	0,7543	1,0266	1,0548	1,0544	1,1338	1,1093	1,1099
363,90	0,6195	0,7057	1,0534	1,0757	1,0754	1,0846	1,0753	1,0761
364,40	0,5555	0,6583	1,0794	1,0959	1,0958	1,0564	1,0527	1,0533
364,80	0,5158	0,6160	1,0748	1,1092	1,1093	1,0724	1,0421	1,0425
365,00	0,4808	0,5973	1,1114	1,1203	1,1204	1,0404	1,0336	1,0340
365,50	0,4415	0,5619	1,1216	1,1345	1,1349	1,0315	1,0265	1,0267
365,80	0,4168	0,5379	1,1271	1,1435	1,1441	1,0298	1,0226	1,0228
366,80	0,3534	0,4780	1,1468	1,1691	1,1700	1,0089	1,0149	1,0148
367,30	0,3028	0,4321	1,1924	1,1872	1,1881	0,9982	1,0099	1,0097
367,60	0,2764	0,4021	1,2052	1,1970	1,1979	1,0007	1,0078	1,0077
368,40	0,2319	0,3503	1,2226	1,2171	1,2176	0,9934	1,0052	1,0050
368,80	0,1996	0,3153	1,2641	1,2298	1,2299	0,9894	1,0037	1,0035
369,30	0,1733	0,2799	1,2737	1,2424	1,2421	0,9885	1,0027	1,0025
369,60	0,1563	0,2571	1,2865	1,2503	1,2497	0,9879	1,0021	1,0020
370,10	0,1278	0,2178	1,3136	1,2638	1,2624	0,9874	1,0014	1,0013
370,60	0,1071	0,1857	1,3184	1,2757	1,2735	0,9853	1,0010	1,0009
370,90	0,0885	0,1577	1,3430	1,2844	1,2814	0,9873	1,0006	1,0006
371,20	0,0744	0,1362	1,3690	1,2921	1,2885	0,9860	1,0004	1,0004
371,40	0,0582	0,1108	1,4161	1,2988	1,2945	0,9901	1,0003	1,0002
371,80	0,0473	0,0885	1,3756	1,3076	1,3024	0,9886	1,0002	1,0002
372,10	0,0340	0,0640	1,3696	1,3154	1,3094	0,9903	1,0001	1,0001
372,20	0,0258	0,0485	1,3706	1,3189	1,3124	0,9944	1,0001	1,0000
372,30	0,0190	0,0360	1,3754	1,3220	1,3151	0,9969	1,0000	1,0000
372,40	0,0203	0,0367	1,3064	1,3234	1,3164	0,9939	1,0000	1,0000
372,40	0,0151	0,0284	1,3582	1,3245	1,3173	0,9971	1,0000	1,0000
372,40	0,0109	0,0203	1,3408	1,3254	1,3180	1,0012	1,0000	1,0000
372,40	0,0080	0,0153	1,3778	1,3260	1,3185	1,0033	1,0000	1,0000

Tabela 4.5 Dados experimentais de ELV para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2) a 101,32 kPa.

T/K	x ₁	y ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{NRTL}	$\gamma_1^{UNIQUAC}$	γ_2^{exp}	γ_2^{NRTL}	$\gamma_2^{UNIQUAC}$
361,91	0,9766	0,9889	0,9952	1,0002	1,0002	1,4772	1,3355	1,3321
362,81	0,9239	0,9700	1,0033	1,0025	1,0020	1,1802	1,2873	1,2849
364,50	0,8353	0,9254	1,0046	1,0116	1,0090	1,2614	1,2166	1,2193
365,90	0,7577	0,9005	1,0326	1,0246	1,0187	1,0759	1,1638	1,1728
367,40	0,6791	0,8545	1,0447	1,0420	1,0316	1,1144	1,1195	1,1339
369,20	0,6240	0,8128	1,0249	1,0571	1,0420	1,1347	1,0933	1,1105
373,50	0,4542	0,7026	1,0734	1,1082	1,0820	1,0413	1,0359	1,0554
375,50	0,3542	0,6218	1,1507	1,1368	1,1119	1,0327	1,0172	1,0330
376,30	0,3235	0,6016	1,1919	1,1449	1,1215	1,0060	1,0130	1,0273
378,10	0,2802	0,5488	1,1935	1,1545	1,1332	0,9980	1,0081	1,0202
380,30	0,2183	0,4764	1,2518	1,1642	1,1507	0,9795	1,0035	1,0119
381,90	0,1813	0,4224	1,2795	1,1666	1,1594	0,9708	1,0018	1,0081
383,19	0,1479	0,3783	1,3573	1,1669	1,1674	0,9563	1,0008	1,0053
385,09	0,1051	0,3149	1,5116	1,1630	1,1746	0,9350	1,0002	1,0026
387,19	0,0533	0,2000	1,7938	1,1535	1,1820	0,9555	1,0000	1,0006
388,09	0,0504	0,1584	1,4681	1,1483	1,1747	0,9701	1,0000	1,0005
388,59	0,0390	0,1292	1,5308	1,1449	1,1751	0,9740	1,0000	1,0003
389,09	0,0292	0,1025	1,6031	1,1413	1,1744	0,9761	1,0000	1,0002
389,49	0,0208	0,0786	1,7017	1,1382	1,1739	0,9795	1,0000	1,0001
389,89	0,0155	0,0552	1,5946	1,1351	1,1718	0,9848	1,0000	1,0000
390,09	0,0114	0,0393	1,5350	1,1334	1,1714	0,9902	1,0000	1,0000
390,39	0,0082	0,0281	1,5145	1,1311	1,1693	0,9880	1,0000	1,0000
390,49	0,0060	0,0207	1,5217	1,1302	1,1691	0,9898	1,0000	1,0000

Pela observação detalhada das tabelas apresentadas anteriormente (Tabelas 4.2 a 4.5) podemos observar, que há desvios há idealidade, isto é, o valor de γ_i^{exp} é diferente de 1. Em todas as misturas binárias em estudo verificamos que a idealidade da solução apenas é visível nas extremidades dos diagramas, quando um dos componentes é praticamente puro. Na generalidade verificam-se desvios positivo à idealidade, atendendo a que $\gamma_i^{exp} > 1$. Do ponto de vista da química-física das soluções, sistemas que apresentam desvios positivos revelam que as interações entre moléculas iguais são mais fortes do que entre espécies diferentes, podendo no limite chegar mesmo a gerar a imiscibilidade entre os componentes.

Nas Figuras 4.2 a 4.5 apresentam-se os diagramas de ELV, bem como os resultados da modelação termodinâmica.

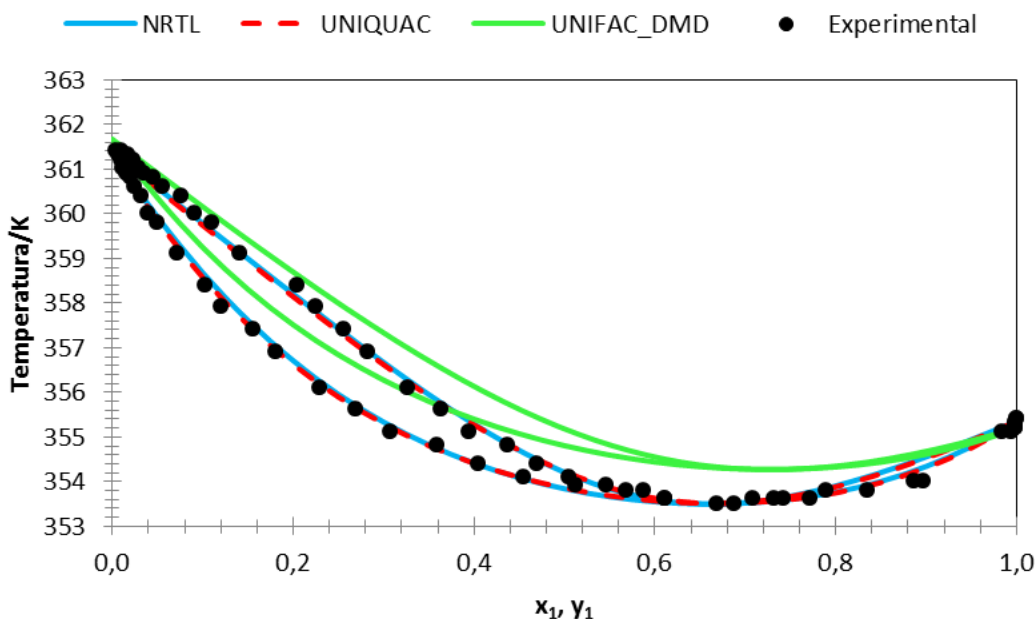


Figura 4.2 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária 2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2), à pressão constante de 101,32 kPa.

Como podemos observar na Figura 3.2, o diagrama da mistura 2-propanol + acetato de isopropilo apresenta um azeótropo, não se podendo separar os seus constituintes por um processo de destilação simples. O azeótropo apresenta-se a uma temperatura de 353,50 K e a uma composição molar de 0,671, calculado pelo modelo NRTL. Calculando através do modelo UNIQUAC o azeótropo apresenta-se a uma temperatura de 353,51 e a uma composição molar de 0,673, ambos os modelos termodinâmicos apresentam valores muito próximos.

Quando comparamos os dados experimentais com o método preditivo, o método UNIFAC modificado de Dortmund, verificamos um desvio bastante significativo, tendo um valor médio absoluto na composição e na temperatura de $\delta y = 0,014$ e $\delta T = 0,59$ K, respetivamente. Este desvio é bastante notório para esta mistura uma vez que as temperaturas de ebulição normais dos compostos puros se apresentam bastante próximas.

A presença de azeótropo pode observar-se também na Figura 3.3 para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2).

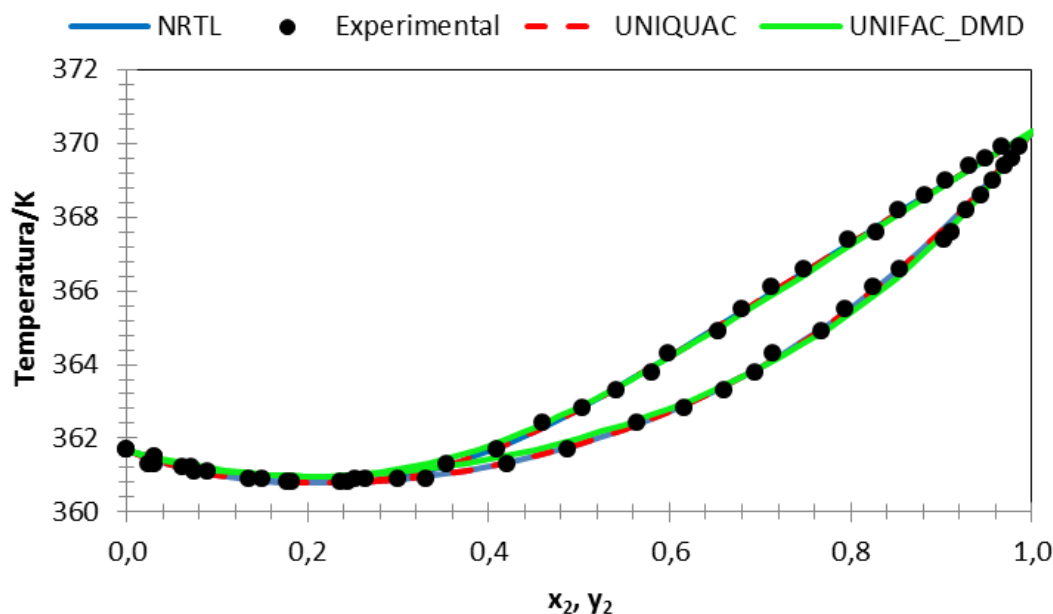


Figura 4.3 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2), à pressão constante de 101,32 kPa.

Para este sistema binário o azeótropo situa-se a uma temperatura de 360,79 K e a uma composição molar de 0,223 para ambos os modelos termodinâmicos, NRTL e UNIQUAC. Segundo Regenbrecht (1996), sendo este o único dado publicado, o azeótropo apresenta-se a uma temperatura de 361,05 K e uma composição molar de 0,226, significa que é ligeiramente diferente do calculado através dos modelos termodinâmicos. Isto pode dever-se ao facto de este autor ter efetuado a medição a uma pressão de 101,5 kPa e a modelação ter sido efetuada para uma pressão de 101,32 kPa.

As Figuras 3.4 e 3.5 mostram que os sistemas binários acetato de isopropilo + 2-butanol e acetato de isopropilo + 1-butanol não apresentam azeótropos.

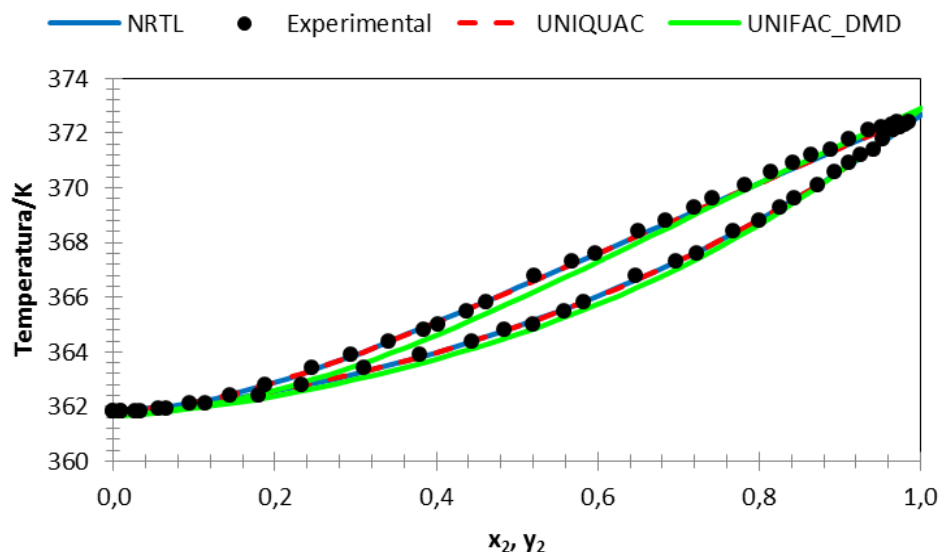


Figura 4.4 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2), à pressão constante de 101,32 kPa.

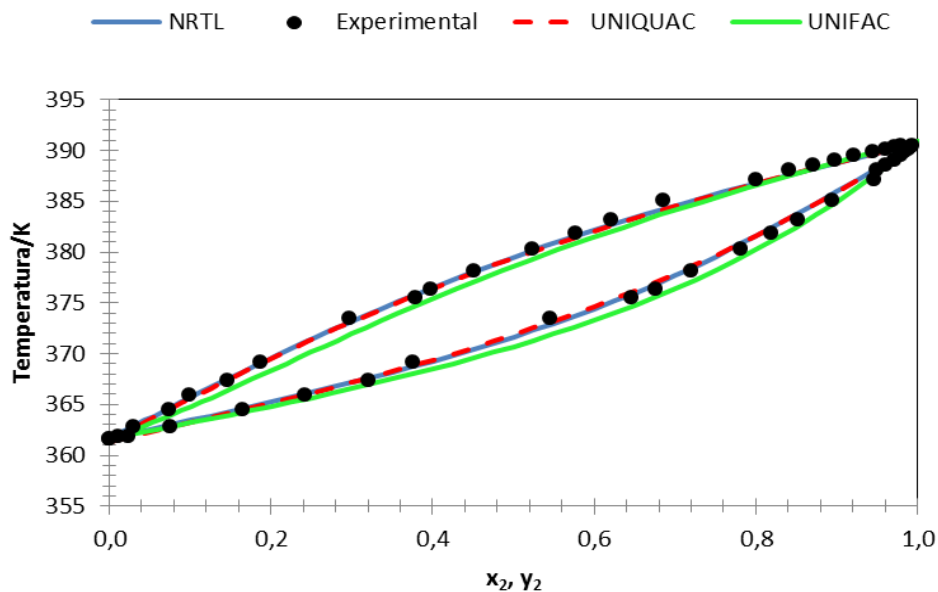


Figura 4.5 Comparação dos dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC modificado de Dortmund para a mistura binária acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2), à pressão constante de 101,32 kPa.

Os dados experimentais foram correlacionados de modo a obter os parâmetros de interação binária para dois dos modelos de coeficientes de atividade mais comumente utilizados, o modelo NRTL e o modelo UNIQUAC. A regressão de dados foi realizada através do *software Aspen Properties* versão 7.3. Para estes sistemas, o valor do parâmetro α_{ij} do modelo NRTL foi fixado em 0,3, de acordo com a recomendação da literatura (Renon e Prausnitz, 1968). Os parâmetros de interação binária de ambos os modelos foram determinados pelo método da máxima verosimilhança. A função objetivo F_{obj} , que foi minimizada vem dada pela seguinte equação:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N \left\{ \left[\frac{T_i^{calc} - T_i^{exp}}{\sigma_T} \right]^2 + \left[\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{\sigma_P} \right]^2 + \left[\frac{x_i^{calc} - x_i^{exp}}{\sigma_x} \right]^2 + \left[\frac{y_i^{calc} - y_i^{exp}}{\sigma_y} \right]^2 \right\} \quad (65)$$

O sobrescrito "calc" e "exp" representam os pontos calculados e experimentais, e σ é o desvio padrão da variável medida: temperatura, pressão, composições da fase líquida e de vapor. Na Tabela 4.6 são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária para ambos os modelos. Verifica-se que os modelos NRTL e UNIQUAC representam adequadamente o comportamento ELV para todos os sistemas. De facto, os desvios absolutos médios na composição da fase vapor e na temperatura são $\delta y = 0,019$ e $\delta T = 0,15$ K, respetivamente.

Como já foi referido anteriormente, foi ainda aplicado o método UNIFAC modificado de Dortmund, verificando-se que este consegue prever de forma muito satisfatória os dados de ELV (Tabela 4.7). Este facto é possível verificar pela representação dos diagramas de ELV (Figuras 4.2 a 4.5), contudo para o sistema 2-propanol + acetato de isopropilo existe um maior desvio, apresentando um desvio médio absoluto de $\delta T = 0,59$ K para a temperatura e $\delta y = 0,014$ para a composição de vapor.

Tabela 4.6 Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC e respectivos desvios médios.

Modelos	A_{ij} J·mol ⁻¹	A_{ji} J·mol ⁻¹	B_{ij} J·mol ⁻¹	B_{ji} J·mol ⁻¹	α_{ij}	$\delta T^a/\text{K}$	δy_I^a
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)							
NRTL ^{b,c}	-5,5526	0,5260	2011,0	-10,702	0,3	0,091	0,0096
UNIQUAC ^d	3,1920	-2,0056	-1245,6	740,74		0,206	0,0095
acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)							
NRTL ^{b,c}	2,1374	4,0798	-264,28	-1760,3	0,3	0,075	0,0045
UNIQUAC ^d	-3,9199	0,5127	1122,2	3,3183		0,077	0,0045
acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)							
NRTL ^{b,c}	11,582	-6,6998	-3923,8	2285,7	0,3	0,308	0,0180
UNIQUAC ^d	4,8238	-3,7280	-1886,2	1439,5		0,312	0,0189
acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)							
NRTL ^{b,c}	1,4849	-3,8521	-387,96	1456,06	0,3	0,078	0,0057
UNIQUAC ^d	-0,3218	0,9164	-74,906	-244,11		0,078	0,0056

^a $\Delta M = 1/N \sum_{i=1}^N |M_i^{calc} - M_i^{exp}|$, onde N é o número de pontos experimentais e M representa T , P e y_I . ^b

Modelo NRTL: $\tau_{ij} = (A_{ij} + B_{ij}/T)$. ^c O valor de α foi fixo em 0,3 para este sistema binário. ^d Modelo UNIQUAC: $\tau_{ij} = (A_{ij} + B_{ij}/T)$.

Tabela 4.7 Desvios médios dos dados experimentais em relação ao método UNIFAC modificado de Dortmund.

Sistemas Binários	$\delta T^a/\text{K}$	δy_I^a
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)	0,587	0,0138
Acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)	0,198	0,0089
Acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)	0,443	0,0103
Acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)	0,136	0,0055

^a $\Delta M = 1/N \sum_{i=1}^N |M_i^{calc} - M_i^{exp}|$, onde N é o número de pontos experimentais e M representa T , P e y_I .

4.2 Comparação com dados publicados na literatura

Anteriormente foi mencionado que apenas existiam conjuntos de dados completos de ELV para o sistema binário acetato de isopropilo + 2-propanol. Assim, para melhor avaliação dos resultados experimentais compararam-se os dados obtidos experimentalmente com outros da literatura (Mato e Cepeda, 1984, Andreatta *et al.*, 2010). Na Figura 3.6 pode observar-se a elevada concordância, em particular com os dados mais recentes de Andreatta *et al.* (2010).

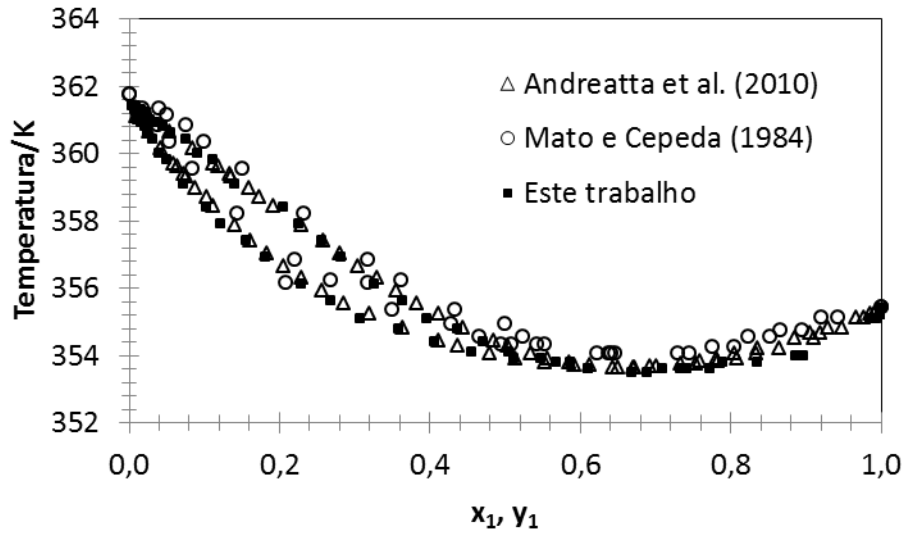


Figura 4.6 Comparação entre os dados experimentais e dados publicados na literatura, relativos ao ELV da mistura acetato de isopropilo + 2-propanol, à pressão constante de 101,32 kPa.

4.3 Testes de consistência termodinâmica

A verificação dos dados experimentais pode ser realizada através dos testes de consistência termodinâmica. Assim, em condições isobáricas, foram aplicados o teste de *Herington*, o teste de *Van Ness*, o teste de diluição infinita e o teste de consistência para os componentes puros, tal como proposto por Kang *et al.* (2010). O teste do ponto (teste diferencial) não foi utilizado, dado que este não é válido para conjuntos de dados isobáricos.

Em cada teste, efetua-se o cálculo de um conjunto de parâmetros fundamentais cujo valor define se o conjunto de dados é aceite ou é rejeitado. Estes parâmetros são apresentados, em detalhe, nas Tabelas D.1 a D.4 do Apêndice D.

Após análise de todos os testes de consistência termodinâmica, é possível calcular um fator global de qualidade Q_{VLE} relativo a cada conjunto de dados isobáricos, utilizando a seguinte equação:

$$Q_{VLE} = \frac{F_{\text{Puros}}(F_{\text{Herington}} + F_{\text{Van Ness}} + F_{\text{Diluição Infinita}})}{(0,25 \times 3)} \leq 1 \quad (66)$$

Na Tabela 4.8 apresentam-se os fatores globais de qualidade obtidos para os conjuntos de dados em estudo.

Tabela 4.8 Fator global de qualidade para o conjunto de dados de ELV obtidos neste trabalho.

Sistemas binários	$F_{Herington}$	$F_{VanNess}$	$F_{DiluiçãoInfinita}$	F_{Puros}	$Q_{VLE} \leq 1$
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)	0,25	0,25	0,25	1,00	1,00
acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)	0,25	0,25	0,25	1,00	1,00
acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)	0,25	0,25	0,25	1,00	1,00
acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)	0,25	0,19	0,25	1,00	0,92

Pela análise da Tabela 4.8, verificamos que todos os conjuntos de dados passam em todos os testes de consistência termodinâmica aplicados, à exceção do sistema acetato de isopropilo + 1-butanol que no teste de Van Ness, tem um valor de 0,19. Neste último caso, no entanto, o valor de Q_{VLE} é bastante próximo de 1.

Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro

5.1 Conclusões

Neste trabalho mediu-se o equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias contendo um éster (acetato de isopropilo) e um álcool (1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 2-butanol) a uma pressão constante de 101,32 kPa, bem como as pressões de vapor de todos os componentes puros envolvidos.

Nas misturas binárias em estudo, verifica-se que as misturas acetato de isopropilo + 1-propanol e acetato de isopropilo + 2-propanol apresentam azeótropo, ao contrário das misturas binárias acetato de isopropilo + 1-butanol e acetato de isopropilo + 2-butanol que se revelaram misturas zeotrópicas.

Os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC representam corretamente os dados experimentais, apresentando assim desvios médios absolutos na composição da fase vapor e na temperatura de $\delta y = 0,019$ e $\delta T = 0,15$ K, respetivamente.

Como modelo preditivo foi utilizado o modelo UNIFAC modificado de Dortmund, verificando-se que este consegue prever de forma muito satisfatória os dados de ELV, com $\delta y = 0,009$ e $\delta T = 0,34$ K. No entanto para o sistema binário 2-propanol + acetato de isopropilo o desvio é mais notório apresentando um desvio médio absoluto para a temperatura e para a composição de vapor de $\delta y = 0,014$ e $\delta T = 0,59$ K, respetivamente.

Os testes de consistência termodinâmica também confirmam que os dados isobáricos obtidos experimentalmente são consistentes. Foram obtidos para três das quatro misturas binárias em estudo, um fator global de qualidade igual a um (valor máximo). Para a mistura acetato de isopropilo + 1-butanol, o fator global de qualidade foi de 0,92 o que não invalida ter boa consistência termodinâmica.

Por fim, os dados de ELV isobáricos obtidos neste trabalho e os parâmetros de interação binários estimados são informações fundamentais para o projeto e otimização de processos de separação como a destilação para obter de forma eficiente os compostos puros.

5.2 Sugestões de trabalho futuro

O processamento de materiais lenho-celulósicos gera uma grande diversidade de misturas complexas, pelo que é necessário o estudo das suas propriedades termodinâmicas. Assim, como trabalho futuro seria de grande interesse alargar o estudo equilíbrio líquido-vapor a outros compostos e misturas com maior número de componentes. Também seria de extrema importância estudar o efeito da pressão, dado que este fator tem grande influência na construção do diagrama ELV.

Bibliografia

Abbott, M. M. (1986). "Low-pressure phase equilibria: Measurement of VLE." Fluid Phase Equilibria 29(0): 193-207.

Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. (1975). "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems." AIChE Journal 21(1): 116-128.

Andreatta, A. E., Arce, A., Rodil, E. and Soto, A. (2010). "Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate + isopropanol + 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide." Fluid Phase Equilibria 287(2): 84-94.

Belova, T. P., Epifanova, O. A., Vanchugova, T. M., Pisarenko, Y. A., Simontsev, V. I., Ponomarev, V. N. and Balashov, M. I. (1983). Oniitekhim, Code 1115 KHP-D83: 1-10.

Constantino, D. S. M., Pereira, C. S. M., Pinho, S. P., Silva, V. M. T. M. and Rodrigues, A. E. (2013). "Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary System of Glycerol Ethyl Acetal and Acetonitrile at 60.0 kPa and 97.8 kPa." Journal of Chemical and Engineering Data 58(6): 1717-1723.

DDBST (2014). Vapor-liquid equilibria, DDBST GmbH.

DIPPR (1998). DIPPR Tables, BYU DIPPR 801 Thermodynamical Properties Database. Brigham Young University: Provo, UT.

Gmehling, J., Li, J. and Schiller, M. (1993). "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties." Industrial & Engineering Chemistry Research 32(1): 178-193.

Hong, G.-B., Lee, M.-J. and Lin, H.-m. (2003). "Multiphase Coexistence for Mixtures Containing Water, 2-Propanol, and Isopropyl Acetate." Industrial & Engineering Chemistry Research 42(4): 937-944.

Kang, J. W., Diky, V., Chirico, R. D., Magee, J. W., Muzny, C. D., Abdulagatov, I., Kazakov, A. F. and Frenkel, M. (2010). "Quality Assessment Algorithm for Vapor–Liquid Equilibrium Data." Journal of Chemical & Engineering Data 55(9): 3631-3640.

Macedo, M. E. R. A. (1984). "Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases". Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Mato, F. and Cepeda, E. (1984). Journal of Analytical Chemistry, Serie A 80: 338-342.

Nishi, Y. (1971). "Vapor-Liquid Equilibria of Acetic Acid-Isopropanol-Water-Isopropyl Acetate System." Chemical engineering 35(11): 1257-1262,a1251.

Oliveira, H. N. M. (2003). "Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica". Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Raal, J. D. and Muhlbauer, L. A. (1998). "Phase Equilibria – Measurement and computation". Estados Unidos da América, Taylor e Francis.

Raal, J. D. and Ramjugernath, D. (2005). "5 Vapour—liquid equilibrium at low pressure". Experimental Thermodynamics. R. D. Weir and T. W. D. Loos, Elsevier. Volume 7: 71-87.

Regenbrecht, M. (1996). Tese de Mestrado, C.-v.-O. Universidade de Oldenburg.

Renon, H. and Prausnitz, J. M. (1968). "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures." AIChE Journal 14(1): 135-144.

Simonetty, J., Yee, D. and Tassios, D. (1982). "Prediction and correlation of liquid-liquid equilibriums." Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development 21(1): 174-180.

Smith, J. M., Ness, H. C. V. and Abbott, M. M. (2001). "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". New York, McGraw-Hill.

Soria, T. M., Andreatta, A. E., Pereda, S. and Bottini, S. B. (2011). "Thermodynamic modeling of phase equilibria in biorefineries." Fluid Phase Equilibria 302(1–2): 1-9.

Tsonopoulos, C. (1974). "Empirical Correlation of Second Virial-Coefficients." Aiche Journal 20(2): 263-272.

Weidlich, U. and Gmehling, J. (1987). "A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and γ_{∞} ." Industrial & Engineering Chemistry Research 26(7): 1372-1381.

Wisniak, J. (1994). "The Herington test for thermodynamic consistency." Industrial & Engineering Chemistry Research 33(1): 177-180.

Apêndices

Apêndice A. Método analítico

A análise das amostras foi realizada por cromatografia gasosa (GC – 2010 Plus GAS CHROMATOGRAPH SHIMADZU), usando um detetor de ionização de chama (FID) para a identificação e quantificação dos picos. Para cada mistura binária foi desenvolvido um método analítico, conforme é apresentado na Tabela 2.2. Apresentam-se ainda os resultados das calibrações e validações obtidos para cada mistura binária.

Para obter as retas de calibração de cada sistema binário ($n_1/n_2 = \text{declive} * \text{área } 1 / \text{área } 2 + \text{ordenada na origem}$), foram preparadas várias amostras de concentração conhecida, cobrindo a gama completa de concentrações em fração molar. Para cada ponto foi calculada a área média da análise de 3 amostras de cada padrão no sentido de determinar a reprodutibilidade do método analítico. O critério de reprodutibilidade com base na área do pico foi:

$$R.C.(%) = \frac{s_A}{A} \times 100 \leq 3\%$$

A.1 Mistura binária acetato de isopropilo + 2-propanol

A.1.1 Calibração

Obtiveram-se duas retas de calibração válidas em diferentes gamas de concentrações. Uma curva é válida na região de baixas concentrações de acetato de isopropilo (até 2,1% molar) e a outra é válida na restante gama de concentrações (Tabelas A.1 e A.2, para cada uma das gamas de concentrações).

Tabela A.1 Dados da calibração na gama de concentrações baixas para a mistura acetato de isopropilo + 2-propanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
0,277	0,277	$4,94 \times 10^{-04}$		
1,351	1,381	$2,16 \times 10^{-02}$	0,5997	$6,15 \times 10^{-04}$
1,874	1,874	$2,07 \times 10^{-06}$		

Tabela A.2 Dados da calibração na gama de concentrações intermédias/altas para a mistura acetato de isopropilo + 2-propanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
4,632	4,731	$2,12 \times 10^{-02}$		
9,916	9,916	$2,30 \times 10^{-07}$		
15,090	15,021	$4,55 \times 10^{-03}$		
24,793	23,498	$5,23 \times 10^{-02}$	0,6461	0,0000
30,172	32,064	$6,27 \times 10^{-02}$		
59,411	61,385	$3,32 \times 10^{-02}$		
75,368	75,955	$7,79 \times 10^{-03}$		
80,518	81,879	$1,69 \times 10^{-02}$		

A.1.2 Validação da calibração

De forma a validar os parâmetros finais determinados para ambas as gamas, foram preparadas amostras adicionais da mistura binária. As diferenças entre as composições reais (preparadas) e as composições estimadas pelos parâmetros (otimizados) apresentam-se na Tabela A.3.

Tabela A.3 Consistência do método analítico para a mistura acetato de isopropilo + 2-propanol.

Amostra	Gama de concentrações	$x_{Ac. Iso}$ real (%)	$x_{Ac. Iso}$ estimada (%)	Erro
ISoA_2-pro13	Baixas	1,258	1,262	$4,21 \times 10^{-05}$
ISoA_2-pro6		49,647	49,493	$1,54 \times 10^{-03}$
ISoA_2-pro8	Intermédias/ elevadas	94,536	95,072	$5,36 \times 10^{-03}$
ISoA_2-pro9		98,199	98,612	$4,13 \times 10^{-03}$

A.2 Mistura binária acetato de isopropilo + 1-propanol

A.2.1 Calibração

Para este sistema obtiveram-se 3 curvas de calibração, válidas em diferentes gamas de concentrações de acetato de isopropilo. Uma primeira curva é válida na gama de concentrações baixas (até 1,86 em % molar), a segunda é válida na gama de concentrações intermédias (entre 1,86 e 49,67 em % molar) e, por fim, a terceira é válida para concentrações mais elevadas (entre 49,67 e 98,08 em % molar). Estas apresentam-se nas Tabelas A.4, A.5 e A.6, para cada uma das gamas de concentrações.

Tabela A.4 Dados da calibração na gama de concentrações baixas para a mistura acetato de isopropilo + 1-propanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
0,175	0,191	$9,14 \times 10^{-02}$	0,7215	$3,00 \times 10^{-04}$
0,481	0,472	$1,95 \times 10^{-02}$		
1,753	1,775	$1,26 \times 10^{-02}$		
1,862	1,866	$1,87 \times 10^{-03}$		

Tabela A.5 Dados da calibração na gama de concentrações intermédias para a mistura acetato de isopropilo + 1-propanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
5,209	5,154	$1,06 \times 10^{-02}$	0,6903	$4,90 \times 10^{-04}$
9,433	8,878	$5,88 \times 10^{-02}$		
29,773	29,777	$1,24 \times 10^{-04}$		
49,670	46,197	$6,99 \times 10^{-02}$		

Tabela A.6 Dados da calibração na gama de concentrações altas para a mistura acetato de isopropilo + 1-propanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
62,317	62,105	$3,39 \times 10^{-03}$	0,6904	0,0000
76,025	75,773	$3,32 \times 10^{-03}$		
95,868	95,731	$1,43 \times 10^{-03}$		
98,084	98,096	$1,22 \times 10^{-04}$		

A.2.2 Validação da calibração

De forma a validar os parâmetros finais determinados para ambas as gamas, foram preparadas amostras adicionais da mistura binária. Para a validação das novas amostras não foi necessária a calibração da gama de concentrações altas em acetato de isopropilo apenas foram necessárias as gamas de concentrações baixas e intermédias dado que os parâmetros, das gamas de concentrações intermédias e altas, são aproximadamente idênticos.

As diferenças entre as composições reais (preparadas) e as composições estimadas pelos parâmetros (otimizados) apresentam-se na Tabela A.7.

Tabela A.7 Consistência do método analítico para a mistura acetato de isopropilo + 2-propanol.

Amostra	Gama de concentrações	$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo
ISoA_1-prop_4	Baixas	1,206	1,206	$6,34 \times 10^{-05}$
ISoA_1-prop_9	Intermédias	15,111	15,106	$3,27 \times 10^{-04}$
ISoA_1-prop_10		25,189	25,189	$6,50 \times 10^{-08}$
ISoA_1-prop_12		40,840	41,049	$5,12 \times 10^{-03}$
ISoA_1-prop_16	Elevadas	80,404	80,151	$3,15 \times 10^{-03}$

A.3 Mistura binária acetato de isopropilo + 2-butanol

A.3.1 Calibração

Para este sistema obtiveram-se 3 curvas de calibração, válidas em diferentes gamas de concentrações de acetato de isopropilo. A primeira curva é válida na gama de concentrações baixas (até 2,69 em % molar), a segunda é válida na gama de concentrações intermédias (entre 1,86 e 49,86 em % molar) e, por fim, a terceira é válida para concentrações mais elevadas (entre 49,67 e 99,06 em % molar). Tabelas A.8, A.9 e A.10, para cada uma das gamas de concentrações.

Após a calibração e utilizando a ferramenta *solver*, obtendo-se assim os parâmetros finais (declive e ordenada na origem), para serem utilizados em cálculos posteriores, nas

gamas de concentrações baixas, intermédias e elevadas (ver Tabelas A.8, A.9 e A.10, respetivamente).

Tabela A.8 Dados da calibração na gama de concentrações baixas para a mistura acetato de isopropilo + 2-butanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
0,377	0,387	$2,52 \times 10^{-02}$		
0,848	0,856	$9,95 \times 10^{-03}$		
1,366	1,370	$2,72 \times 10^{-03}$	0,9092	$5,00 \times 10^{-04}$
1,853	1,872	$1,01 \times 10^{-02}$		
2,664	2,687	$8,33 \times 10^{-03}$		

Tabela A.9 Dados da calibração na gama de concentrações intermédias para a mistura acetato de isopropilo + 2-butanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
5,157	5,150	$1,40 \times 10^{-03}$		
15,055	15,034	$1,38 \times 10^{-03}$		
24,593	24,610	$6,90 \times 10^{-04}$	0,8817	$1,36 \times 10^{-03}$
40,467	40,496	$7,21 \times 10^{-04}$		
49,958	49,865	$1,86 \times 10^{-03}$		

Tabela A.10 Dados da calibração na gama de concentrações altas para a mistura acetato de isopropilo + 2-butanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
60,510	60,380	$2,15 \times 10^{-03}$		
75,204	75,017	$2,49 \times 10^{-03}$		
95,595	95,494	$1,05 \times 10^{-03}$	0,8779	0,0000
98,154	98,170	$1,59 \times 10^{-04}$		
99,058	99,062	$3,99 \times 10^{-05}$		

A.3.2 Validação da calibração

De forma a validar os parâmetros finais determinados para ambas as gamas, foram preparadas amostras adicionais da mistura binária. Para a validação das novas amostras não foi necessária a calibração da gama de concentrações elevadas em acetato de isopropilo

apenas foram necessárias as gamas de concentrações baixas e intermédias dado que os parâmetros, das gamas de concentrações intermédias e altas, são aproximadamente idênticos.

As diferenças entre as composições reais (preparadas) e as composições estimadas pelos parâmetros (otimizados) apresentam-se na Tabela A.11.

Tabela A.11 - Consistência do método analítico.

Amostra	Gama de concentrações	$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro
ISoA_2-but_2	Baixas	0,751	0,751	$2,33 \times 10^{-04}$
ISoA_2-but_8	Intermédias	10,318	10,312	$5,68 \times 10^{-04}$
ISoA_2-but_11		30,052	30,052	$1,28 \times 10^{-10}$
ISoA_2-but_16	Elevadas	80,556	80,390	$2,05 \times 10^{-03}$

A.4 Mistura binária acetato de isopropilo + 1-butanol

A.4.1 Calibração

Para este sistema obtiveram-se 3 curvas de calibração, representadas na Figura A.3 e válidas em diferentes gamas de concentrações de acetato de isopropilo. A primeira curva é válida na gama de concentrações baixas (até 2,08 em % molar), a segunda é válida na gama de concentrações intermédias (entre 1,86 e 51,01 em % molar) e, por fim, a terceira é válida para concentrações mais elevadas (entre 49,67 e 98,43 em % molar). Tabelas A.12, A.13 e A.14, para cada uma das gamas de concentrações).

Tabela A.12 Dados da calibração na gama de concentrações baixas para a mistura acetato de isopropilo + 1-butanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
0,475	0,498	$4,84 \times 10^{-02}$	0,9103	0,0007
0,573	0,570	$5,17 \times 10^{-03}$		
1,623	1,546	$4,78 \times 10^{-02}$		
2,032	2,078	$2,26 \times 10^{-02}$		

Tabela A.13 Dados de calibração na gama de concentrações intermédias para a mistura acetato de isopropilo + 1-butanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
4,620	4,649	$6,26 \times 10^{-03}$	0,9208	0,0000
9,521	9,959	$4,61 \times 10^{-02}$		
29,326	29,333	$2,27 \times 10^{-04}$		
37,914	38,027	$2,98 \times 10^{-03}$		
51,065	51,008	$1,11 \times 10^{-03}$		

Tabela A.14 Dados de calibração na gama de concentrações altas para a mistura acetato de isopropilo + 1-butanol.

$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro relativo	Declive	Ordenada na origem
59,979	59,879	$1,67 \times 10^{-03}$	0,9178	0,0000
75,938	75,642	$3,90 \times 10^{-03}$		
95,246	94,910	$3,54 \times 10^{-03}$		
98,415	98,431	$1,61 \times 10^{-04}$		

A.4.2 Validação da calibração

De forma a validar os parâmetros finais determinados para ambas as gamas, foram preparadas amostras adicionais da mistura binária. Para a validação das novas amostras não foi necessária a calibração da gama de concentrações elevadas em acetato de isopropilo apenas foram necessárias as gamas de concentrações baixas e intermédias dado que os parâmetros, das gamas de concentrações intermédias e altas, são aproximadamente idênticos.

As diferenças entre as composições reais (preparadas) e as composições estimadas pelos parâmetros (otimizados) apresentam-se na Tabela A.15.

Tabela A.15 - Consistência do método analítico.

Amostra	Gama de concentrações	$x_{ac.iso}$ real (%)	$x_{ac.iso}$ estimado (%)	Erro
ISoA_1-but_3	Baixas	0,732	0,714	$2,45 \times 10^{-2}$
ISoA_1-but_4		1,603	1,574	$1,79 \times 10^{-2}$
ISoA_1-but_9	Intermédias	15,032	15,621	$3,92 \times 10^{-2}$
ISoA_1-but_10		24,831	25,702	$3,51 \times 10^{-2}$
ISoA_1-but_16	Elevadas	80,511	80,251	$3,22 \times 10^{-3}$

Apêndice B. Calibração dos sensores

Foi necessário efetuar a calibração dos sensores em duas ocasiões. Esta calibração torna-se importante por funcionar como um fator de correção para as pressões de saturação experimentais dos componentes puros.

Apresentam-se em seguida os resultados das duas calibrações efetuadas para a água pura, quer em relação à temperatura quer à pressão.

- 1ª Calibração:

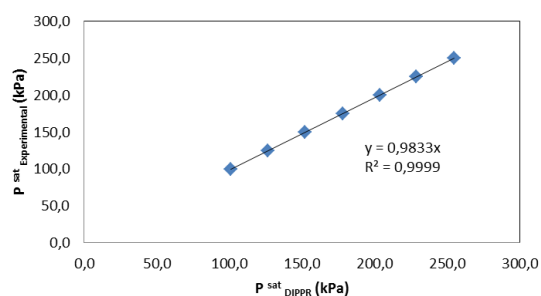


Figura B.1 Comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo DIPPR, referentes às pressões de saturação da água.

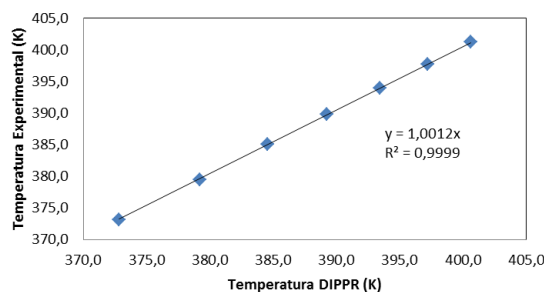


Figura B.2 Comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo DIPPR, referentes às temperaturas de ebulição da água.

- 2ª Calibração (após reparação das fugas do VLE 100D)

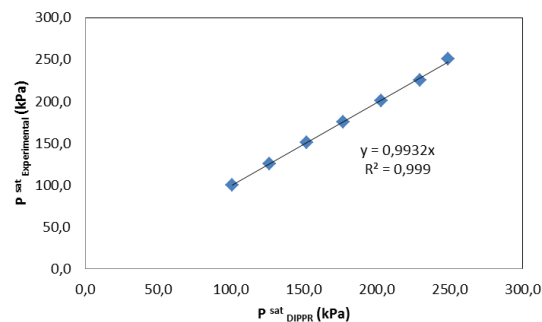


Figure B.3 Comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo DIPPR, referentes às pressões de saturação da água.

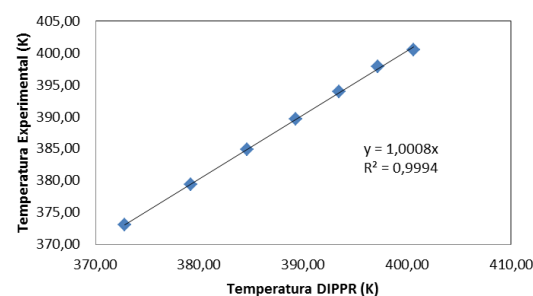


Figure B.4 Comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores calculados pelo modelo DIPPR, referentes às temperaturas de ebulição da água.

Apêndice C. Constantes da equação de Antoine modificada e da equação DIPPR

Tabela C.1 Constantes DIPPR para os componentes puros.

Componente	Constantes DIPPR utilizadas na equação (62)					Intervalo de temperatura	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	T_{min}/K	T_{max}/K
Acetato de isopropilo	49,754	-5563,9	-3,8789	2,48E-18	6,00	199,8	532
1-propanol	94,126	-8604,8	-10,11	3,13E-06	2,00	147,0	536,8
2-propanol	76,430	-7607	-7,4086	4,40E-18	6,00	185,3	508,3
1-butanol	107,09	-9914,7	-11,768	1,09E-17	6,00	184,5	563
2-butanol	105,64	-9401,9	-11,641	1,26E-17	6,00	158,5	536,2

Na Tabela C.2 apresentam-se as constantes da equação de Antoine modificada, obtidas por regressão dos dados experimentais de pressão de saturação dos componentes puros (Tabela 3.1), utilizando o *software Aspen Properties* versão 7.3 – *Aspen One*.

Tabela C.2 Constantes da equação de Antoine modificada para os componentes puros.

Componente	Constantes da equação de Antoine modificada							Intervalo de temperatura	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	T_{min}/K	T_{max}/K
Acetato de isopropilo	41,407	-4617,3	-30,334	0,000	-3,8789	2,48E-18	6,00	199,8	532,0
1-propanol	95,884	-27878,3	317,22	0,000	-8,5767	7,51E-18	6,00	147,0	536,8
2-propanol	103,94	-9173,5	3,4114	0,000	-12,676	5,54E-6	2,00	185,3	508,3
1-butanol	98,897	-9510,2	-6,5704	0,000	-11,655	1,08E-17	6,00	183,9	563,1
2-butanol	114,96	-9784,8	-7,9510	0,000	-14,125	2,36E-17	6,00	158,5	535,9

Apêndice D. Testes de consistência termodinâmica

Os parâmetros dos testes de consistência são apresentados nas tabelas seguintes.

Tabela D.1 Resultados do teste de consistência de *Herington*.

Sistemas binários	D	J	$ D - J < 10$	$F_{Herington}$
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)	2,74	1,56	1,17	0,25
acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)	4,13	3,27	0,859	0,25
acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)	8,71	4,39	4,32	0,25
acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)	15,7	12,0	3,72	0,25

Tabela D.2 Resultados do teste de consistência de *Van Ness*.

Sistemas binários	$\Delta P < 1$	$\Delta y < 1$	$F_{Van\ Ness}$
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)	0,335	0,960	0,25
acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)	0,257	0,567	0,25
acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)	0,284	0,448	0,25
acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)	1,03	1,80	0,19

Tabela D.3 Resultados do teste de consistência de diluição infinita.

Sistemas binários	$I_1 < 30$	$I_2 < 30$	$F_{Diluição\ Infinita}$
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)	3,54	15,2	0,25
acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)	8,17	9,87	0,25
acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)	0,339	1,06	0,25
acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)	18,0	19,9	0,25

Tabela D.4 Resultados do teste de consistência dos componentes puros.

Sistemas binários	$\Delta P_1^0 < 1$	$\Delta P_2^0 < 1$	F_{Puros}
2-propanol (1) + acetato de isopropilo (2)	0,002	0,074	1,00
acetato de isopropilo (1) + 1-propanol (2)	0,001	0,154	1,00
acetato de isopropilo (1) + 2-butanol (2)	0,014	0,514	1,00
acetato de isopropilo (1) + 1-butanol (2)	0,008	0,005	1,00